FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

134. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Arbeiten sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 24 92 51

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 134 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 2

Orginalabhandlungen.

Seite

Erdey, L., und **A. Bodor,** Colorimetrische Mikrobestimmung des Germaniums. Mit 5 Textabbildungen 81

Dewald, W., und **H. Schmidt,** Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. II. Die Bestimmung von Pyrophosphat und hochpolymerem Metaphosphat nebeneinander . . . 86

Elsermann, E., und **G. Wunderlich,** Zur jodometrischen Sulfattitration . 96

Bode, H., Die Bestimmung des Tellurs und seine Trennung von Selen mittels Tetraphenylarsoniumchlorid 100

Effenberger, E., Beschreibung einer Methode zur quantitativen Bestimmung der oxydierend wirkenden Beimengungen der Luft. Mit 1 Textabbildung 106

Scharrer, K., und **H. Fast,** Zur Methodik der Untersuchung von Pflanzennährstoffen in Niederschlagswässern 109

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der technischen Universität in Budapest.

Colorimetrische Mikrobestimmung des Germaniums.

Von

LADISLAUS ERDEY und ANDREAS BODOR.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 10. Mai 1951.)

Das Gleichgewicht zwischen den Oxydationsprodukten der Ascorbinsäure und der Ascorbinsäure selbst ist elektrochemisch inaktiv, dadurch werden die Umwandlungen durch viel weniger Faktoren beeinflußt als bei den bisher gebrauchten Redoxsystemen. Es ist auch vorteilhaft, daß sowohl die Ascorbinsäure als auch ihre Oxydationsprodukte farblos sind. Die colorimetrischen Bestimmungen werden daher von der Extinktion des Reduktionsmittels nicht gestört.

Es sind viele colorimetrische Verfahren bekannt, welche die Reduktion von Molybdat zu Molybdänblau ausnützen. Man kann das Molybdän selbst oder auch verschiedene Reduktionsmittel auf diesem Wege bestimmen. Die Wirkung der reduzierenden Stoffe auf Molybdat kann man auch dazu benützen, um einige Ionen auf Grund ihrer katalytischen Wirksamkeit zu bestimmen. Ionen, die mit Molybdänsäure Heteropolysäuren bilden, beschleunigen nämlich die Molybdatreduktion, da die Heteropolysäuren viel leichter zu Molybdänblau zu reduzieren sind als das Molybdat-Ion selbst. Die Reduktionsvorgänge sind von den Reaktionsumständen sehr abhängig. Zweck unserer Versuche war es, die Faktoren festzustellen, welche die Molybdänblaubildung mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel beeinflussen, und die Bedingungen zu ermitteln, unter denen möglichst gut reproduzierbare Resultate erhalten werden.

Die Ascorbinsäure reagiert mit Molybdat-Ionen ohne Katalysatoren nur über p_H 5 mit beträchtlicher Geschwindigkeit. In alkalischer Lösung wird diese Reaktion durch mehrere Salze katalysiert, in saurer Lösung dagegen, wie wir bisher feststellen konnten, nur durch Spuren von Germanaten, Silicaten, Phosphaten und durch verhältnismäßig große Mengen von Arsenaten.

Da Germanium in der Wissenschaft und Technik eine immer bedeutendere Rolle spielt und dadurch das Bedürfnis nach Verfahren zu seiner Mikrobestimmung größer wird, benützten wir die Ascorbinsäure-Molybdatreaktion zuerst zu der Bestimmung dieses Elementes.

Mikroverfahren zur Germaniumbestimmung. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Germaniums gebraucht man spektrographische und

colorimetrische Verfahren. Bei Rohmaterialuntersuchungen sind die spektrographischen Verfahren nur nach zuverlässiger chemischer Untersuchung anwendbar, und selbst dann geben sie keine genauen Resultate. Die colorimetrischen Verfahren beruhen fast durchweg auf der Molybdat-Eisen(II)-reaktion, die in essigsaurer Lösung durch das zu bestimmende Germaniumsalz katalytisch beschleunigt wird[1]. Der Germaniumgehalt wird aus der Differenz der Extinktionen der germaniumenthaltenden Lösung und der Blindlösung ermittelt. Es ist zweifellos ein Nachteil der Methode, daß man bei jeder Untersuchung eine Blindlösung bereiten und auch noch die Vergleichswerte mit einer bekannten Germaniumlösung bestimmen muß. Die Konzentration der zum Reduzieren benützten Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und ihre Oxydation an der Luft beeinflussen wegen des sich sehr ändernden Redoxpotentials die Extinktionswerte in starkem Maße.

Die Ascorbinsäure-Molybdat-Reaktion. Brintzingers[2] Untersuchungen zeigen, daß Ascorbinsäure die Molybdate in alkalischer, neutraler oder schwach essigsaurer Lösung zu Molybdänblau reduziert. Nach unseren Erfahrungen vollzieht sich diese Reduktion in Gegenwart von Germanaten auch in stark saurer Lösung. Wir führten viele Versuche durch, um klarzustellen, ob diese Reduktion zur colorimetrischen Germaniumbestimmung anwendbar ist. Die Vorversuche zeigten schon, daß reproduzierbare Resultate sich nur dann ergeben, wenn die katalytische Reaktion bei Serienbestimmungen stets in vollständig gleicher Art und Weise durchgeführt wird. Besonders wichtig ist die Gleichhaltung der Säurekonzentration.

Die Extinktion des in der Gegenwart von Germanium gebildeten Molybdänblaus. Zur Messung der durch die Reaktion entstandenen blauen Lösung benützten wir das Pulfrich-Photometer mit Filter S 72, welches sich als das geeignetste erwies. Der Gehalt der verwendeten Germaniumoxydlösung wurde gravimetrisch festgestellt. Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnen mit doppelt destilliertem Wasser Lösungen verschiedener Molkonzentrationen hergestellt. Zur Aufbewahrung der Lösungen dienten paraffinierte Gefäße. Die Reagenzien waren durchweg analysenreine Präparate. Sie wurden ebenfalls in doppelt destilliertem Wasser gelöst und die Lösungen in paraffinierten Gefäßen aufbewahrt.

Die Extinktion wurde 20 min nach der Reaktion abgelesen. Wir fanden nämlich, daß die Farbe in 15 min eine genügende Stabilität erreicht und nachher sich nur sehr wenig verstärkt. Als Vergleichsflüssigkeit wurde destilliertes Wasser verwendet.

Zur Klarstellung der günstigsten Säurekonzentration wurden 5 bzw. 10 ml Germaniumstammlösung (Molkonzentration 10^{-3}) auf 50 ml verdünnt. Zu 10 ml dieser Lösung fügten wir in einem 50 ml-Meßkolben

verschiedene Mengen n Schwefelsäure, 3 ml 0,05 n Ammoniummolybdatlösung und 10 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung. Nach 20 min wurde das Volumen auf 50 ml ergänzt und die Extinktion abgelesen. Abb. 1 enthält die Resultate dieser Messungen.

Man erkennt, daß bei Erhöhung der Germaniummenge von 5 auf 10 ml 10^{-3} m Lösung in stark saurem Medium eine Zunahme der Farbstärke der Lösung stattfindet; schwächer saure Lösungen (unter 4 ml n H_2SO_4) sind stärker gefärbt; merkwürdigerweise nimmt aber die

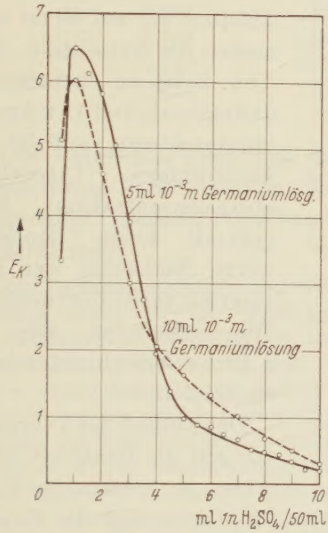

Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion der Molybdänblaulösung von der Säurekonzentration.

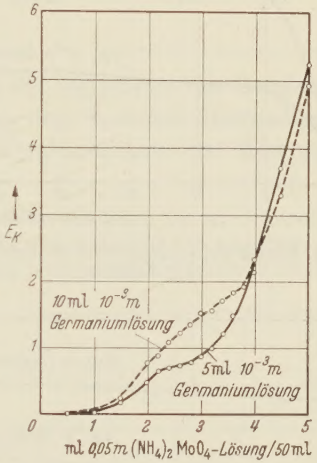

Abb. 2. Einfluß der Molybdatkonzentration auf die Extinktion.

Extinktion dieser Lösungen mit wachsender Germaniumkonzentration ab. Schwach saure Lösungen sind daher zur Germaniumbestimmung unbrauchbar. Wir führten die folgenden Versuche unter Zusatz von 5 ml n Schwefelsäure aus, weil sich bei dieser Acidität die größte Farbvertiefung bei Steigerung der Germaniummenge ergab.

Die günstigste Molybdatkonzentration stellten wir mit ähnlichen Versuchen fest: 5 bzw. 10 ml Germaniumlösung verdünnten wir auf 50 ml. Von dieser Lösung nahmen wir 10 ml, wozu 5 ml n Schwefelsäure gefügt wurden. Dann gaben wir verschiedene Mengen 0,05 m Ammoniummolybdatlösung und 10 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung dazu. Nach 20 min langem Stehen füllten wir neuerdings auf 50 ml auf und maßen die Extinktion. Die Resultate sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Wie das Diagramm zeigt, ist es am zweckmäßigsten, 3 ml 0,05 m Ammoniummolybdatlösung bei 50 ml Volumen zu benützen, die Lösung ist dann in

bezug auf Ammoniummolybdat $3{,}10^{-3}$ molar. Bei geringerer Konzentration ist die Extinktion zu klein, bei größerer erhöht sie sich zwar, doch wird die Messung unsicher.

Es war noch notwendig, die Wirkung der Ascorbinsäurekonzentration zu untersuchen. Wir füllten wieder 5 bzw. 10 ml der Stammlösung auf 50 ml auf, gaben 5 ml n Schwefelsäure und 3 ml 0,05 m Ammoniummolybdatlösung zu, reduzierten die Lösung dann aber mit verschiedenen Mengen Ascorbinsäure. Nach 20 min verdünnten wir auf 50 ml und maßen die Extinktion. Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß mehr als 5 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung auf 50 ml Endvolumen (Ascorbinsäurekonzentration 10^{-2} normal) keine nennenswerte Änderung der Extinktion mehr hervorrufen. Wir arbeiteten also in $2{,}10^{-2}$ n Ascorbinsäurekonzentration.

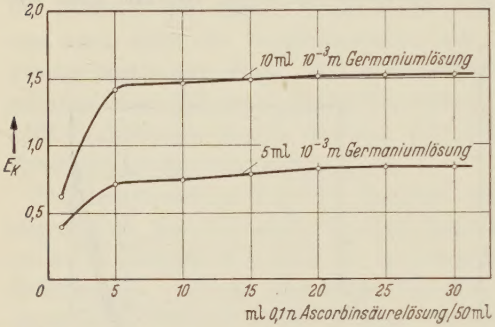

Abb. 3. Einfluß der Konzentration der Ascorbinsäure auf die Extinktion.

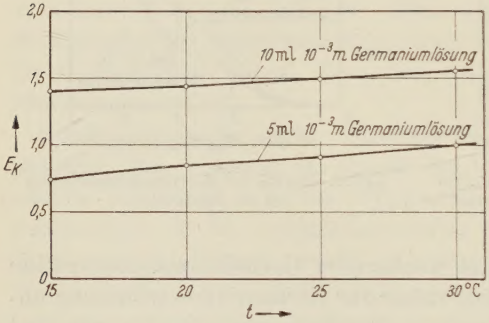

Abb. 4. Einfluß der Temperatur auf die Extinktion.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktion ist in Abb. 4 veranschaulicht. Man sieht, daß die Temperaturänderung von 15—30° den Extinktionswert nicht besonders beeinflußt. Im allgemeinen hielten wir die Temperatur im Wasserbad möglichst genau auf 20° C, um die Fehler, welche sich aus den wahrgenommenen kleinen Abweichungen ergeben, zu vermeiden.

Wir vermuten, daß man mit den auf der Molybdänblaureaktion beruhenden Verfahren bisher deshalb häufig ungünstige Erfahrungen gemacht hat, weil die Frage der günstigsten Konzentrations- und Temperaturverhältnisse nicht genügend geprüft war. Wir führten je 20 Parallelbestimmungen aus, um die Fehlerstreuung festzustellen, und benützten dazu 5 bzw. 10 ml 10^{-3} m Germaniumlösung. Die größte Abweichung der Messungen betrug 5%, was bei einer katalytischen, colorimetrischen Bestimmung durchaus genügend ist.

Um festzustellen, wie die Extinktion von der Germaniumkonzentration abhängt, führten wir mit einer 10^{-3} molaren Lösung mehrere Messungen unter den obenbeschriebenen Bedingungen aus. Die erhaltenen Zahlen sind in Tab. 1 wiedergegeben und in Abb. 5 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

µg Ge/ml	E_K	µg Ge/ml	E_K
0,290	0,21	2,934	1,43
0,581	0,42	3,485	1,66
1,161	0,68	4,066	1,80
1,742	0,85	4,356	1,92
2,323	1,32		

Das Diagramm zeigt, daß das durch die Gegenwart des Germaniums entstandene Molybdänblau nicht streng dem Lambert-Beerschen Gesetze folgt, weshalb man immer eine Vergleichskurve zur Messung anwenden muß.

Zur Germaniumbestimmung verfährt man also wie folgt: Die zu untersuchende Lösung, welche 10^{-3}—10^{-4} molar ist, verdünne man auf 50 ml und pipettiere davon 10 ml in einen 50 ml-Meßkolben. Dazu werden 5 ml n Schwefelsäure, 3 ml 0,05 m Ammoniummolybdatlösung und 10 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung gefügt. Nach 20 min langem Stehen ergänze man die Lösung auf 50 ml und photometriere mit Filter S 72. Der Germaniumgehalt wird einer mit einer bekannten Germaniumlösung gewonnenen Eichkurve entnommen.

Unser Verfahren ist unter den empfohlenen Arbeitsbedingungen zur Bestimmung von 0,05—450 µg Ge/ml Endkonzentration brauchbar.

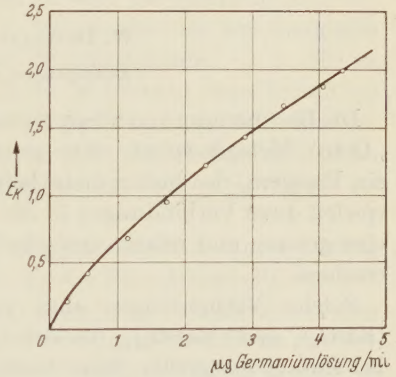

Abb. 5. Eichkurve für die colorimetrische Germaniumbestimmung.

Versuche, das Verfahren zur Bestimmung des sehr geringen Germaniumgehalts verschiedener Mineralien anwendbar zu machen, sind im Gange.

Ein ganz ähnliches Verfahren kann zur photometrischen Bestimmung der Phosphate, Silicate und Arsenate dienen.

Zusammenfassung.

Die Reaktion zwischen Ascorbinsäure und Molybdat verläuft bei p_H-Werten über 5 schnell, bei geringeren p_H-Werten aber sehr langsam. Die Germaniummolybdat-Heteropolysäure wird durch Ascorbinsäure

auch in stark saurer Lösung rasch reduziert. Auf Grund dieser Tatsache wurde ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Germaniummengen ausgearbeitet.

Wir danken Frau Helene Buzás und Fräulein Susanne Faber für ihre Mithilfe bei der Ausführung unserer Versuche.

Literatur.

[1] Alimarin, I. P., u. B. N. Ivanow-Emin: Mikrochemie **21**, 1 (1936); vgl. diese Z. **113**, 220 (1938). — Kitson, R. E., u. M. G. Mellon: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 128 (1944). — Boltz, D. F., u. M. G. Mellon: Analytic. Chemistry **19**, 875 (1947). — [2] Brintzinger, H.: Koll. Zeitschrift **78**, 22 (1937).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest, Gellért-tér 4 (Ungarn).

Aus dem anorganisch-analytischen Forschungslaboratorium
der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. II.

Die Bestimmung von Pyrophosphat und hochpolymerem Metaphosphat nebeneinander.*

Von
W. Dewald und H. Schmidt.

(Eingegangen am 20. Juni 1951.)

Die Bestimmung von hochpolymeren Metaphosphaten (früher „Hexa"-, „Octo"-Metaphosphate usw. genannt) neben anderen Phosphaten ist ein Problem, das bisher nicht befriedigend gelöst werden konnte. Dabei spielen diese Verbindungen in der Technik eine sehr große Rolle, so daß eine genaue und relativ einfache Bestimmungsmethode wünschenswert erschien.

Solche Verbindungen sind vor allem: Die Kurrolschen Salze, $(KPO_3)_x$ und $(NaPO_3)_x$, die sich in reinem Wasser nicht lösen, dagegen bei Zusatz geeigneter Salze kolloidale Lösungen bilden, ferner das sogenannte Hexametaphosphat oder Grahamsche Salz $(NaPO_3)_x$, das als Hauptbestandteil hochpolymeres Metaphosphat enthält, jedoch nie zu 100% hieraus besteht.

Thilo[1] faßt Kurrolsches und Grahamsches Salz** als zwei verschiedene Phasen — krystallisiert und amorph — derselben chemischen Verbindung auf. Seiner Ansicht nach also müssen beide in gelöstem Zustand dieselben chemischen Reaktionen geben.

---

* I. Mitteilung siehe dieses Z. **134**, 17 (1951).

** Genauer müßte formuliert werden: Die hochpolymere Komponente des Grahamschen Salzes.

Die zu etwa 90—95% im GRAHAMschen Salz enthaltene hochpolymere Komponente (das sogenannte Hexametaphosphat) hat JONES[2] auf folgendem Wege quantitativ bestimmt: Er fällte es als Bariumsalz aus einer Lösung, der eine bestimmte Menge Salzsäure im Überschuß zugesetzt worden war und stellte den P_2O_5-Gehalt des Niederschlags durch Fällen mit Ammoniummolybdat und volumetrische Bestimmung fest. Er trennte auf diese Weise das „Hexametaphosphat" von allen anderen Phosphaten ab.

Über das nach den Ansichten von THILO[1] zu erwartende analoge Verhalten des KURROLschen Kaliumsalzes $(KPO_3)_x$ gegenüber Bariumchlorid in saurer Lösung sind in der Literatur widersprechende Angaben zu finden:

MADORSKI und CLARK[3] haben ein von ihnen dargestelltes Kaliummetaphosphat durch Fällung mit Bariumchlorid in saurer Lösung und Auswägen als Bariummetaphosphat bestimmt. HEINERTH[4] dagegen schreibt in einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung: „Kaliummetaphosphat* gibt nur eine geringe Fällung bei der Prozedur nach JONES. — Kaliummetaphosphat erfaßt man zweckmäßigerweise durch eine Kaliumbestimmung."

Diese Methode scheint bisher die allgemein übliche für die Bestimmung des KURROLschen Kaliumsalzes gewesen zu sein. Sie erscheint aus verschiedenen Gründen wenig geeignet: 1. Sie ist eine der am wenigsten genauen Bestimmungsmethoden in der Phosphatchemie. — 2. Sie ist ziemlich umständlich. — 3. Der Gehalt an K braucht dem Gehalt an hochpolymerem Metaphosphat keineswegs äquivalent zu sein. Das ist nur dann der Fall, wenn das Ausgangsprodukt des Kaliummetaphosphats 100%iges primäres Kaliumorthophosphat war und dieses zu 100% umgesetzt wurde.

Wir prüften das Verhalten gegenüber Bariumchlorid in saurer Lösung an 3 Präparaten von KURROLschem Salz, die wie folgt dargestellt wurden:

Präparat A: KH_2PO_4 (p. A. nach SÖRENSEN) wurde in einer Goldschale auf etwa 300° erhitzt, das zusammengesinterte Produkt feinst gepulvert, einige Stunden auf etwa 650° erhitzt und dann aus dem Ofen genommen. Die nach den Angaben von PASCAL[5] durchgeführte Viscositätsbestimmung ergab 4,0 cp.

Präparat B: Eine Probe von Präparat A wurde über den Schmelzpunkt erhitzt und abgeschreckt. Viscosität: 2,0 cp.

Präparat C: Eine Probe von Präparat A wurde über den Schmelzpunkt erhitzt und im Laufe von 22 Std bis 360° abgekühlt. Viscosität: $5{,}0_4$ cp.

Eine sinngemäße Anwendung der Methode von JONES ergab ein mit den HEINERTHschen Angaben nicht in Einklang zu bringendes Verhalten**.

---

* Also KURROLsches Kaliumsalz.

** Zum Auflösen wurde eine Lösung verwendet, die 3 Teile NaCl pro Teil aufzulösendes $(KPO_3)_x$ enthielt.

Tabelle 1.

Mit $BaCl_2$ in saurer Lösung ausfällbar	Mit $BaCl_2$ in alkalischer Lösung ausfällbar	Mit $BaCl_2$ nicht ausfällbar
A: 99,8%	0,2%	
B: 99,0$_8$%	0,5$_3$%	0,3$_9$%
C: > 99,8%	<0,2%	

Die Präparate A und C bestanden also zu fast 100% aus mit Bariumchlorid in saurer Lösung ausfällbarem hochpolymeren Metaphosphat, während Präparat B (analog dem chemisch uneinheitlichen Graham-schen Salz hergestellt!) vermutlich noch irgendwelche geringe niedermolekulare, mit $BaCl_2$ nicht fällbare Phosphate enthielt.

Da in dem leicht zugänglichen Kaliummetaphosphat ein reines hochpolymeres Metaphosphat vorlag (während das bisher statt dessen meist untersuchte Grahamsche Salz $(NaPO_3)_x$ wechselnde Zusammensetzung hat), wurden die Trennungsmethoden für hochpolymeres Metaphosphat und Pyrophosphat an Mischungen von reinem $(KPO_3)_x$ (meist Präparat A) und reinem $Na_4P_2O_7$ ausgearbeitet. Für die Ausfällung von $(PO_3)_n^{x-}$ konnte die Methode von Jones verwendet werden. Die P_2O_5-Bestimmung mit Ammoniummolybdat erschien jedoch nicht sehr geeignet. Auch ein direktes Auswägen als Bariummetaphosphat, wie es Madorski und Clark durchgeführt haben, kam hier schon deshalb nicht in Frage, weil mit der Möglichkeit der Anwesenheit geringer Mengen Sulfat gerechnet werden muß.

Deshalb wurde zunächst versucht, nach Auflösen des Bariummetaphosphats in halbkonzentrierter warmer Salpetersäure und Überführen in Orthophosphat dieses direkt in Gegenwart der Barium-Ionen als NH_4MgPO_4 zu fällen. Es zeigte sich, daß auch nach Hinzufügen von Ammoniumcitratlösung immer etwas Bariumphosphat mitgefällt wurde, so daß die Auswaage zu hoch wurde. Mit einem empirischen Faktor konnten einigermaßen gute Ergebnisse erzielt werden, jedoch verfolgten wir die Methode nicht systematisch weiter, da wir inzwischen eine bessere gefunden hatten. Trotzdem soll hier die Arbeitsmethode mitgeteilt werden:

Von der Lösung der zu untersuchenden Probe, die je 100 ml 1 g Substanz enthält, werden 50 ml mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert, mit 0,6 ml n Salzsäure im Überschuß versetzt, sodann werden 30 ml einer 2,5%igen Lösung von $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ langsam unter Rühren zugegeben, der Niederschlag wird nach einigen Minuten filtriert, mit 0,1%iger Bariumchloridlösung gewaschen. Man löst den Niederschlag in warmer, halbkonzentrierter Salpetersäure, kocht dann $^1/_2$ Std lang, neutralisiert nach dem Abkühlen den Hauptteil der Säure mit Ammoniak, fügt nach Zugabe von 30—35 ml Jouli-Lösung (wenn nötig) Ammoniak zu und rührt mit Magnesia-Mixtur aus. Der Niederschlag wird nach mindestens 12stündigem Stehen durch einen Porzellanfiltertiegel abgesaugt und wie üblich weiterbehandelt.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Tabelle 2. *Bestimmung von hochpolymerem Metaphosphat in Gegenwart von Pyrophosphat. (Gravimetrische Metaphosphatbestimmung.)*

Vers.-Nr.	Angewandt $Na_4P_2O_7$	Angewandt $(KPO_3)_x$ Prap. A	$Na_4P_2O_7$-Bestimmung Ansatz 50/500 verbraucht ml 0,1 n NaOH-Lsg.	$Na_4P_2O_7$ (korrig.)	$(KPO_3)_x$-Bestimmung Ansatz 50/500 Auswaage mg $Mg_2P_2O_7$	$(KPO_3)_x$ unkorr.	$(KPO_3)_x$ korr.
39	4,0 g	1,0 g	29,80*	$79,8_8$	96,2	20,4	$20,1_6$
	80,0%	20,0%			95,4	20,2	$19,9_3$
41	3,5 g	1,5 g	25,96*	$69,7_2$	142,7	30,3	$29,9_0$
	70,0%	30,0%			143,6	$30,4_7$	$30,1_0$
43	3,0 g	2,0 g	22,27*	$59,9_1$	189,6	$40,2_3$	$39,7_5$
	60,0%	40,0%			190,8	$40,4_8$	$39,9_8$

* Mittelwert von Parallel-Bestimmungen.

Nach der anderen von uns ausgearbeiteten Methode wird der Bariummetaphosphat-Niederschlag durch genügend langes Kochen mit einer abgemessenen Menge 0,1 n Salzsäure gelöst, wobei Umwandlung in Orthophosphat eintritt:

$$PO_3^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_4^-$$

Es entstehen also pro Atom Phosphor 2 saure H-Atome, von denen eines durch Titration mit Natronlauge gegen Thymolphthalein erfaßt werden kann.

Der Versuch zeigt, daß bei richtiger Durchführung gute Ergebnisse erzielt werden können. Allerdings stellte sich bald heraus, daß bei Verwendung von 0,1 n Natronlauge, deren Faktor mit Salzsäure gegen Methylrot eingestellt worden war, durchweg zu hohe Werte erhalten wurden.

Stellten wir dagegen die Natronlauge gegen Thymolphthalein ein, so traten Minusfehler der gleichen Größenordnung auf. Die besten Ergebnisse erzielten wir, wenn wir mit dem arithmetischen Mittelwert der Faktoren der Methylrot- und der Thymolphthalein-Einstellung arbeiteten (k_1) oder aber, wenn wir den Anteil der Natronlaugemenge, den wir zur Neutralisation der vorgelegten Salzsäure verbrauchten, mit dem Faktor der Methylroteinstellung, den restlichen Anteil aber mit dem der Thymolphthalein-Einstellung multiplizierten (k_2). Da einem Verbrauch von 24,68 ml Lauge bei der Methylrot-Einstellung ein solcher von 24,87 ml bei der Thymolphthalein-Einstellung entsprach, wirken sich die Korrekturen so aus: Bei Verwendung des Natronlauge-Faktors der Methylrot-Einstellung wird nach k_1 der Gesamtnatronlauge-Verbrauch bei der Titration von vorgelegter und nach der obigen Gleichung neu entstandener Säure mit $\frac{24{,}89 + 24{,}68}{2 \cdot 24{,}89} = 0{,}9958$ multipliziert, nach k_2

dagegen wird die Differenz von Gesamtlaugen-Verbrauch und vorgelegter Säure mit $\frac{24{,}68}{24{,}89} = 0{,}9916$ multipliziert. k_1 und k_2 sind gleich gut verwendbar.

Es soll nun die genaue Arbeitsvorschrift der Methode angegeben werden:

Von der Lösung der zu untersuchenden Probe, die je 100 ml 1 g Substanz enthält, werden 100 ml in einem 200—300 ml-Weithals-Erlenmeyer-Kolben mit Normalschliff mit n Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert, mit 1.2 —1.25 ml n Salzsäure im Überschuß versetzt, sodann werden 60 ml einer 2,5%igen Lösung von $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ langsam unter Umschütteln zugegeben, der Niederschlag (der bei sehr hochviscosen Proben von schleimigfasriger Beschaffenheit ist) wird nach einigen Minuten filtriert, gründlich mit 0.1%iger Bariumchloridlösung gewaschen, das Filter mit dem Niederschlag in den Erlenmeyer-Kolben zurückgebracht, sodann mit 25—50 ml 0,1 n Salzsäure über Nacht am Rückflußkühler gekocht; das in Lösung gegangene Barium wird anschließend mit 1 g Na_2SO_4 in 20 ml Wasser tropfenweise in der Hitze gefällt; nach dem Erkalten wird zweckmäßigerweise die der vorgelegten Menge Salzsäure äquivalente Menge 0.1 n Natronlauge aus der gleichen Pipette zugegeben, und nach Zugabe von ziemlich viel (etwa 1 ml) Thymolphthalein-Lösung wird mit 0.1 n Natronlauge auf „eben blau" titriert. (Der nächste Tropfen NaOH-Lösung muß deutlich wahrnehmbare Blaufärbung erzeugen.) Es empfiehlt sich, 3 Parallel-Bestimmungen vorzunehmen und bei der 2. und 3. kurz vor dem Umschlagspunkt noch einige Tropfen Thymolphthalein-Lösung zuzusetzen, da der Indicator von dem zerfaserten Filtrierpapier offenbar sehr stark adsorbiert werden kann. Die Gesamtmenge Natronlauge (gegen Methylrot eingestellt) wird mit 0,9958 oder die überschüssige Natronlaugemenge mit 0.9916 multipliziert. Dann entspricht 1 ml überschüssiger 0,1 n Natronlauge 11.808 mg KPO_3 oder 7.098 mg P_2O_5.

Bemerkungen. Folgende Einzelheiten müssen beachtet werden:

1. Hat man vor dem Fällen von Bariummetaphosphat versehentlich zu viel Salzsäure zugegeben, so ist es nicht erlaubt, noch nach dem Fällen die entsprechende Menge Natronlauge zuzusetzen, da hier anscheinend saures* Bariumpyrophosphat ausgefäl't wird, das nicht mehr von selbst in Lösung geht und zu hohe Titrationswerte zur Folge hat. In diesem Punkt sind wir mit der Vorschrift von Madorski und Clark[3] nicht einverstanden, die zuerst einen größeren Überschuß von Salzsäure zugeben und nach der Fällung mit Hilfe von 0,1 n Natronlauge genau auf p_H 2.3 einstellen. Wie die Ergebnisse der Versuche 42 und 44 zeigen, schadet es nichts, wenn etwas mehr oder weniger Säure als angegeben zugesetzt wird.

2. Man verwende beim Kochen am Rückflußkühler niemals Korkstopfen und nach Möglichkeit auch keine Gummistopfen. Bei Verwendung der ersteren wurden die Titrationswerte zu hoch, während mit Gummistopfen öfters eine Erhöhung der Fehlergrenze beobachtet wurde, die wir zum Teil durch eine Verfärbung der Lösungen und einen dadurch bedingten weniger scharfen Titrationsendpunkt erklären konnten. Der Schliff soll nur schwach mit Vaseline eingefettet werden.

Die Pyrophosphat-Bestimmung wurde genau so durchgeführt wie von uns früher beschrieben[8]. Eine gravimetrische Bestimmung des ausgefällten Zinkpyrophosphates ist hier nicht möglich, da bei der Zugabe von $ZnSO_4$ Metaphosphat als gummiartige Masse abgeschieden wird.

* Die Mitfällung von neutralem Barium-Pyrophosphat dürfte das Ergebnis hier nicht beeinflussen!

Eine Auswahl der Ergebnisse ist in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Bestimmung von Pyrophosphat und hochpolymerem Metaphosphat nebeneinander. (Titrimetrische Metaphosphatbestimmung.)*

Vers.-Nr.	Angewandt $Na_4P_2O_7$	Angewandt $(KPO_3)_x$ Präp. A (außer Vers. 46 u. 47)	$Na_4P_2O_7$-Bestimmung Ansatz 50/500** verbraucht ml 0,1 NaOH-Lösg.	$Na_4P_2O_7$ (korrig.)	$(KPO_3)_x$-Bestimmung Ansatz 100/500 ml 0,1 n Salzsäure	ml 0,1 n NaOH-Lösg.	% $(KPO_3)_x$ k 1	k 2
37	4,5 g	0,5 g	67,44	$89,9_9$	25,06	33,72	$10,0_6$	$10,1_5$
	90,0%	10,0%			25,06	33,72	$10,0_6$	$10,1_5$
39	4,0 g	1,0 g	29,80*	$79,8_8$	25,00	42,10	$19,8_6$	$20,0_2$
	80,0%	20,0%			25,02	42,10	$19,8_4$	$19,9_9$
					25,02	42,05	$19,7_8$	$19,9_4$
42	3,25 g	1,75 g	24,07*	$64,7_2$	39,97	70,00[a])	$35,1_2$	$35,1_7$
	65,0%	35,0%			39,97	69,95	$35,0_6$	$35,1_1$
					39,97	69,90	35,0	$35,0_5$
					39,97	69,95	$35,0_6$	$35,1_1$
44	2,5 g	2,5 g	18,55*	$50,0_3$	25,06	46,39[b])	$49,9_2$	$49,9_6$
	50,0%	50,0%			25,06	46,39	$49,9_2$	$49,9_6$
					25,06	46,39	$49,9_2$	$49,9_6$
					25,06	46,36	$49,8_2$	$49,8_8$
					25,06	46,39	$49,9_2$	$49,9_6$
					25,06	46,37	$49,8_5$	$49,9_0$
					25,06	46,39	$49,9_2$	$49,9_6$
45	2,0 g	3,0 g	—	—	—	—	—	—
	40,0%	60,0%	auch bei Gegenwart von NaCl keine vollständige Auflösung mehr möglich!					
46	3,75 g	1,25 g	27,88	$74,8_6$	39,97	61,06	$24,5_5$	$24,6_9$
Präp.B	75,0%	25,0%			24,98	46,06	$24,6_7$	$24,6_8$
					24,98	45,96	$24,5_5$	$24,5_6$
					24,98	45,62	$24,1_5$	$24,1_7$
					24,98	45,67	$24,2_1$	$24,2_3$
					24,98	45,67	$24,2_1$	$24,2_3$
47	3,75 g	1,25 g	27,76	$74,4_9$	24,98	46,31	$24,9_6$	$24,9_8$
Präp.C	75,0%	25,0%			24,98	46,26	$24,9_0$	$24,9_2$

* Mittelwert von Parallel-Bestimmungen.

** Nur bei Versuch 37 100/500.

[a]) Bei Versuch 42 wurde die Säuremenge vor dem Fällen mit $BaCl_2$ variiert, und zwar wurden in obiger Reihenfolge 0,78 ml, 1,04 ml, 1,3 ml, 1,55 ml n Salzsäure über den Methylorange-Neutralpunkt hinaus zugegeben.

[b]) Bei Versuch 44 wurde die Säuremenge vor dem Fällen mit $BaCl_2$ und die Zeitspanne zwischen Ansäuern und Fällen variiert: Bei der ersten Bestimmung wurden 0,78 ml, bei der 2. und 5. 1,04 ml, bei der 3. und 6. 1,3 ml, bei der 4. und 7. 1,55 ml n Salzsäure über den Methylorange-Neutralpunkt hinaus zugegeben, bei den ersten 4 Bestimmungen wurde sofort gefällt, bei den übrigen erst nach einer halben Stunde.

Schließlich sollte noch untersucht werden, ob Gegenwart von Sulfat stört. Es stellte sich heraus (Tab. 4), daß ein Gehalt von 2% Na_2SO_4 die Ergebnisse nur unwesentlich beeinflußt, daß größere Mengen Sulfat jedoch zu hohe Titrationswerte bedingen. Ob der Grund etwa darin zu suchen ist, daß das ausgefällte $BaSO_4$ etwas saures Bariumpyrophosphat mitfällt und ob sich diese Fehlerquelle vermeiden läßt, wollen wir in einer späteren Arbeit untersuchen.

Tabelle 4. *Bestimmung von hochpolymerem Metaphosphat in Na_2SO_4-haltigem Material.*

Vers.-Nr.	Angewandt		Na_2SO_4	$(KPO_3)_x$-Bestimmung			
				Ansatz 100/500		% $(KPO_3)_x$	
	$Na_4P_2O_7$	$(KPO_3)_x$ (Präp. A)		ml 0,1 n Salzsäure	ml 0,1 n NaOH-Lösg.	k 1	k 2
48	3,65 g	1,25 g	0,1 g	25,12	46,72	$25,2_7$	$25,3_1$
	73,0%	25,0%	2,0%	25,12	46,31	$24,8_0$	$24,8_2$
				25,12	46,72	$25,2_7$	$25,3_1$
				24,98	46,33	$24,9_9$	$25,0_0$
				24,98	46,28	$24,9_3$	$24,9_1$
49	3,50 g	1,25 g	0,25 g	24,98	46,68	$25,3_9$	$25,4_4$
	70,0%	25,0%	5,0%	24,98	47,14	$25,9_3$	$25,9_5$
				24,98	46,68	$25,3_9$	$25,4_1$
				24,98	47,19	$25,9_9$	$26,0_1$
				24,98	47,04	$25,8_1$	$25,8_3$
				24,98	47,24	$26,0_5$	$26,0_7$
				24,98	47,09	$25,8_7$	$25,8_9$

Nachdem unsere Methode zur Trennung von Pyrophosphat und hochpolymerem Metaphosphat unter Verwendung von reinem $Na_4P_2O_7$ und reinem $(KPO_3)_x$ als Testsubstanzen sichergestellt erschien, gingen wir zum Natrium„hexa"metaphosphat über.

Gerber und Miles[2] hatten festgestellt, daß das durch Entwässern und Schmelzen von NaH_2PO_4 und anschließendes Abschrecken hergestellte Grahamsche Salz noch etwas Konstitutionswasser enthält, in wäßriger Lösung schwach sauer reagiert und die Pyrophosphatbestimmung nach Britske-Dragunow dadurch stört, daß es bei dieser Titration auch etwas Natronlauge verbraucht, daß dagegen „Hexa"-Metaphosphat, das durch Schmelzen von $(NaPO_3)_3$ und anschließendes Abschrecken erhalten wurde (im folgenden „Test-Hexametaphosphat" genannt), die Pyrophosphatbestimmung weit weniger stört. Grahamsches Salz verhält sich nach den genannten Autoren so, als ob es infolge unvollkommener Umsetzung saures Pyro- oder Polyphosphat enthielte.

Bell[7] nimmt einen Gehalt an Tripolyphosphat von etwa 10% beim Grahamschen Salz an, während Jones[2] der Ansicht ist, daß 5—10%

Trimetaphosphat beigemischt sind, was er durch die Nichtfällbarkeit mit Bariumchlorid in alkalischer Lösung beweist, während er keine Ortho-, Pyro und Polyphosphate finden kann.

Wir gewannen Grahamsches Salz und „Test-Hexametaphosphat" gemäß den obigen Angaben. Wir erhitzten etwa 20 min auf etwa 900° und schreckten die Schmelze durch Ausgießen in ein wassergekühltes V 2 A-Stahlrohr ab.

Wir prüften zuerst die Angaben von Gerber und Miles[6]. Wir mischten 0,5 g $Na_4P_2O_7$ mit 1 g $(NaPO_3)_x$. Verwendeten wir Grahamsches Salz, so wurden bei der Pyrophosphattitration 39,03 ml 0,1 n Natronlauge verbraucht (von 0,5 g $Na_4P_2O_7$ ohne Metaphosphatzusatz 37,31 ml 0,1 n NaOH). Unter Verwendung des von uns eingeführten Potentiometrierfaktors[5] werden 34,77 % anstatt 33,3 % $Na_4P_2O_7$ gefunden. Dagegen verursachten drei aus Trimetaphosphat hergestellte Proben des „Test-Hexametaphosphates" einen Natronlaugeverbrauch von 37,98 ml, 38,19 ml, 38,24 ml, woraus sich ein prozentualer Anteil von 33,87 %, 34,04 % bzw. 34,07 % $Na_4P_2O_7$ errechnet. Der bei der Pyrophosphattitration durch die Gegenwart von Grahamschem Salz verursachte Fehler wird also tatsächlich bedeutend geringer, wenn man statt dessen zum „Test-Hexamethphosphat" übergeht, was in Übereinstimmung mit den Versuchen von Gerber und Miles steht.

Weiterhin prüften wir Grahamsches Salz und „Test-Hexametaphosphat" nach der von uns modifizierten Jonesschen Bestimmungsmethode, wobei wir die vor der Fällung mit Bariumchlorid zugegebene Säuremenge variierten. Der Gehalt an Hexametaphosphat wurde im übrigen ganz genau wie bei den Mischungen mit Kurrolschem Salz unter Verwendung der Korrektur k_1 bestimmt. 1 ml überschüssige 0,1 n Natronlauge entspricht 10,198 mg $(NaPO_3)_x$. Der Gehalt an „Nichtmetaphosphaten" wurde festgestellt durch Alkalischmachen des Filtrates der Hexametaphosphatfällung, Filtrieren des Niederschlages, Auflösen in halbkonzentrierter Salpetersäure und ½stündiges Kochen; da es sich hier nur um geringe Mengen handelte und die Titrationsmethode nur bei Bariummetaphosphat anwendbar ist, wurde aus der bariumhaltigen Lösung nach Zugabe von Ammoniumcitrat-Lösung direkt mit Magnesiamixtur gefällt und der Niederschlag nach 12stündigem Stehen abgesaugt. Der prozentuale Gehalt an Nichtmetaphosphaten wurde aus Gründen besserer Vergleichsmöglichkeit auf $NaPO_3$ umgerechnet. Zur Bestimmung des Trimetaphosphates wurde das Filtrat eingedampft, die Chlor-Ionen wurden durch 2maliges Abrauchen mit Salpetersäure entfernt, sodann wurde die aus dem Trimetaphosphat entstandene Orthophosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Man sieht daraus, daß die vor der Fällung mit Bariumchlorid zuzugebende Säuremenge in ziemlich

weiten Grenzen variiert werden kann. Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß wohl das Grahamsche Salz, nicht dagegen das „Test-Hexametaphosphat" wesentliche Mengen Nichtmetaphosphate enthält,

Tabelle 5. *Zusammensetzung des* Graham'*schen Salzes*

Vers.-Nr.	Angewandt	ml 1 n Salzsäure-Überschuß über Methylorange-Neutralpkt. hinaus	Hexametaph.-Titr. ml 0,1 n Salzsäure	ml 0,1 n Natronl.	Gefunden % Hexametaph. $(NaPO_3)_x$	% Nichtmetaph. auf $NaPO_3$ umgerechn.	% Trimetaphosphat $(NaPO_3)_3$
50	2,5038 g	0,56	25,18	47,35	$89,2_8$	2,6	$6,3_8$
			25,18	47,30	$89,4_8$		
51	2,5038 g	1,12	25,18	47,15	$88,7_6$	2,6	$6,3_5$
			25,18	47,15	$88,7_6$		
52	2,5038 g	1,68	25,18	47,15	$88,7_6$	1,9	$6,4_6$
			25,18	47,15	$88,7_6$		
	Zusammensetzung des „Test-Hexametaphosphates"						
53	2,5012 g	0,67	40,22	62,69	$90,6_0$	0,04	7,6
	2,5056 g		25,79	48,18	$90,3_2$		
54	2,5012 g	1,01	40,22	62,78	$90,9_6$	$0,4_5$	
	2,5056 g		25,79	48,18	$90,3_2$		
55	2,5012 g	1,35	40,22	62,80	91,05	$0,1_3$	7,7
	2,5056 g		25,79	48,18	$90,3_2$		
56	2,5012 g	1,69	40,22	62,78	$90,9_9$	$0,0_6$	
	6,5056 g		25,79	48,18	$90,3_2$		

Tabelle 6. *Bestimmung von Pyrophosphat neben „Test-Hexametaphosphat".*

Vers. Nr.	Angewandt $Na_4P_2O_7$	Angewandt $(NaPO_3)_x$	Pyrophosphat-Titration ml 0,1 n Natronlauge	*Gefunden* % $Na_4P_2O_7$
57	9,0004 g = $90,0_0$%	1,0007 g = $9,0_6$%	33,64	$90,1_4$
			33,74	$90,4_2$
62	5,0013 g = $50,0_1$%	5,0000 g = $45,2_9$%	18,76	$50,4_9$
67	1,0001 g = $10,0_0$%	9,0003 g = $81,5_4$%	7,76	$10,6_8$
			7,55	$10,4_2$

was auch mit dem verschieden starken Grad der Störung der Pyrophosphatbestimmung in Einklang steht. Der Trimetaphosphatgehalt ist bei beiden Präparaten beträchtlich. Da die Summe der Bestandteile nicht 100 % ergibt, muß angenommen werden, daß die stark hygroskopischen Präparate während des Pulverns etwas Wasser aufgenommen haben.

Tabelle 7. *Bestimmung von Hexametaphosphat (angewandt „Test-Hexametaphosphat") neben Pyrophosphat.*

Vers.-Nr.	Angewandt $Na_4P_2O_7$	Angewandt $(NaPO_3)_x$	ml 1 n Salzs.-Überschuß über Methylorange-Neutr.-Punkt	Hexametaphosph.-Titr. ml 0,1 n Salzsäure	Hexametaphosph.-Titr. ml 0,1 n Natronl.	*Gefunden* % Hexametaphosphat $(NaPO_3)_x$
58	9,0004 g = $90,0_0$%	1,0007 g = $9,0_6$%	0,67	10,28	14,88	$9,2_6$
61	9,0004 g = $90,0_0$%	1,0007 g = $9,0_6$%	1,68	25,28	30,05	$9,4_6$
				10,28	14,88	$9,2_6$
63	4,9990 g = $49,9_9$%	5,0010 g = $45,3_1$%	0,67	28,36	50,70	$45,1_3$
	5,0013 g = $50,0_1$%	5,0000 g = $45,2_9$%		25,18	48,01	$46,1_5$
65	4,9990 g = $49,9_9$%	5,0010 g = $45,3_1$%	1,35	28,36	50,68	45,10
	5,0013 g = $50,0_1$%	5,0000 g = $45,2_9$%		25,18	47,97	$46,0_6$
66	4,9990 g = $49,9_9$%	5,0010 g = $45,3_1$%	1,68	28,36	50,73	$45,2_0$
	5,0013 g = $50,0_1$%	5,0000 g = $45,2_9$%		25,18	47,95	$46,0_2$
68	1,0001 g = $10,0_0$%	9,0003 g = $81,5_4$%	0,67	56,72	97,26	$81,8_5$
71	1,0001 g = $10,0_0$%	9,0003 g = $81,5_4$%	1,68	56,72	97,00	$81,3_2$

Dann wurden drei verschiedene Mischungen von „Test-Hexametaphosphat" und $Na_4P_2O_7$ hergestellt und analysiert (Tab. 6 und 7). Die Pyrophosphatwerte fielen, wie erwartet werden mußte, etwas zu hoch aus, jedoch war der Fehler nicht allzu groß. Die Schwankungen in den „Hexametaphosphat"-Werten können auf nicht ganz einheitliche Zusammensetzung der einzelnen Proben zurückgeführt werden, da diese wegen ihrer Härte und ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht sehr fein zerkleinert wurden und infolgedessen auch wohl nicht vollkommen durchgemischt werden konnten.

Literatur.

[1] Thilo, E.: Z. anorg. Chem. **258**, 33 (1949). — [2] Jones, Lorent T.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 536 (1942). — [3] Madorski, S. L., u. K. G. Clark: Ind. Eng. Chem. Ind. Ed. **32**, 244 (1940). — [4] Heinerth, E.: Fette u. Seifen **53**, 31 (1951). — [5] Pascal, P.: Bull. Soc. Chim. France **35**, 1127ff. (1924). — [6] Gerber, A. B., u. F. T. Miles: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13**, 406 (1941). [7] Bell, R. N.: Analytic. Chemistry **19**, 97 (1947). [8] Dewald, W., u. H. Schmidt: Diese Z. **134**, 17 (1951).

Dr. W. Dewald, Wiesbaden-Biebrich, Frankfurter Str. 47.

Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Aachen
(Direktor: Prof. Dr. Walter Fuchs).

Zur jodometrischen Sulfattitration.

Von
E. Elsermann und G. Wunderlich.

(Eingegangen am 5. Juli 1951.)

Das Prinzip und die Verfahrensweise der jodometrischen Bestimmung von löslichen Sulfaten und Schwefelsäure wurde zuerst von Andrews[1] angegeben. Die Methode beruht auf der Umsetzung von durch Säurezusatz gelöstem Bariumchromat mit Sulfat-Ionen, wobei eine dem Sulfatgehalt entsprechende Menge Chromat-Ionen nach Neutralisation der Lösung und Ausfällung des überschüssigen Bariumchromats in Lösung bleibt, während die äquivalente Menge Bariumsulfat ausfällt.

$$BaCrO_4 + SO_4'' = BaSO_4 + CrO_4''$$

Andrews geht von einer schwachsauren Lösung des Sulfats aus und versetzt mit einem Überschuß einer salzsauren Bariumchromatlösung. Das nach der obigen Reaktionsgleichung ausfallende Bariumsulfat wird, zusammen mit dem nach Zusatz von Ammoniak gefälltem Überschuß von Bariumchromat, abfiltriert. Im Filtrat läßt sich dann das Chromat, welches dem ursprünglichen Sulfatgehalt entspricht, jodometrisch bestimmen.

Das gleiche Prinzip wurde erstmalig von Pennock und Morton[3] auf die Schwefelbestimmung in Kohle angewandt. Holliger[2] modifizierte diese Methode dahingehend, daß er an Stelle von salzsaurer Bariumchromatlösung eine wäßrige Aufschlämmung von festem Bariumchromat verwandte. Bei beiden Verfahren wird das überschüssige Bariumchromat mit Ammoniak wieder ausgefällt, wobei Holliger noch Eisen(III)-chlorid zur besseren Filtrierbarkeit des Niederschlages zusetzt; die Filtration soll aber nach Verkochen des Ammoniaküberschusses aus neutraler Lösung erfolgen.

Die Nacharbeitung dieser beiden Vorschriften führte nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Nach der Vorschrift von Andrews fanden wir zu niedrige, nach der von Holliger zu hohe Werte. Außerdem stellten wir im letzteren Falle fest, daß die Blindwerte im gleichen Maße stiegen, wie die Bariumchromataufschlämmung verbraucht wurde. Auf der Suche nach der Ursache dieser Fehler wurden folgende Überlegungen angestellt: Zu tiefe Werte können gefunden werden, wenn überschüssige Barium-Ionen vorhanden sind, die Sulfat-Ionen binden, ohne daß dabei eine äquivalente Menge Chromat-Ionen in Lösung geht. Da das nach

Andrews zuzusetzende Fällreagens (salzsaure Lösung von Bariumchromat) äquivalente Mengen Barium- und Chromat-Ionen enthält, kann ein Überschuß von Barium-Ionen nur dadurch entstehen, daß ein Teil der Chromat-Ionen durch die Salzsäure zur dreiwertigen Stufe des Chroms reduziert wird. Tatsächlich findet diese Umsetzung statt; das hierbei entwickelte Chlor läßt sich leicht an seinem Geruch nachweisen. Mithin ist eine salzsaure Lösung von Bariumchromat als Fällreagens nicht brauchbar. Für den Befund, daß nach der Vorschrift von Holliger zu hohe Werte gefunden werden, kann folgende Erklärung herangezogen werden. Die an sich sehr geringe Löslichkeit des Bariumchromats ($3.37 \cdot 10^{-4}$ g/100 g Wasser bei 16° C), wird durch fremdionige Zusätze vergrößert (siehe auch Tab. 1, S. 98).

Aus dem bekannten Gesetz von Debye und Hückel:

$$\log f \pm = -(z_+ \cdot z_-) A \cdot \sqrt{J}$$

folgt, daß die Löslichkeit von schwerlöslichen Stoffen durch fremdionige Zusätze erhöht wird, und zwar proportional der ionalen, d. h. der Gesamtionenkonzentration. Als fremdionige Zusätze bei dieser Bestimmung treten Natriumchlorid (entstanden durch Neutralisation der salzsauren Alkalisulfatlösung) und Ammoniumchlorid (entstanden durch die Neutralisation der angesäuerten Lösung zur Fällung des unverbrauchten Bariumchromats) auf. Andererseits ist festzustellen, daß die Löslichkeit des Bariumchromats im alkalischen Medium geringer als im neutralen ist.

Der Löslichkeitserhöhung durch Fremd-Ionen kann man also dadurch entgegen wirken, daß man das gefällte Bariumchromat aus alkalischem Medium abfiltriert, d. h. ohne das überschüssige Ammoniak vorher zu verkochen. Aber auch bei dieser Arbeitsweise bleibt immer ein gewisser Anteil des Bariumchromats gelöst und täuscht so einen größeren Sulfatgehalt vor. Zur Eliminierung dieses Fehlers wurden Blindwerte ermittelt. Die dabei festgestellte Inkonstanz der Blindwerte (und damit auch eine unzulässige Streuung der Versuchswerte) ist dadurch zu erklären, daß die Konzentration von Bariumchromat in der abpipettierten Aufschlämmung laufend steigt. Da das Abpipettieren einer bestimmten Menge der aufgeschüttelten Suspension* eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, kommt es während der Entnahme zur Sedimentation und damit zu einer laufenden Steigerung der Konzentration an Bariumchromat in der Vorratsflasche. Diese Tatsache, im Zusammenwirken mit der oben geschilderten Löslichkeitserhöhung, wirkt sich so aus, daß unterschiedliche Titrationswerte gefunden werden, je nachdem bei welchem

* Im Schrifttum wird das Fällreagens mitunter fälschlich als Bariumchromat-*emulsion* bezeichnet.

Verbrauchsstand das zuzusetzende Fällreagens aus der Vorratsflasche entnommen wird.

Die Verwendung von 5%iger Perchlorsäure als Lösungsmittel für Bariumchromat überwindet die Übelstände der nachgearbeiteten Verfahren und gestattet eine bequeme Dosierung bei unbegrenzter Haltbarkeit des Fällreagenses.

Es wurde folgende Arbeitsvorschrift ausgearbeitet: Die schwachsaure Sulfatlösung von etwa 250 ml wird mit einer genau abpipettierten Menge der Bariumchromat-Perchlorsäure-Lösung (20,0 g $BaCrO_4$ werden in 1000 ml 5%iger Perchlorsäure gelöst) versetzt und 10—15 min gekocht. Dann wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und weitere 10 min am Sieden gehalten. Während dieses Kochprozesses fällt der Niederschlag in einer leicht filtrierbaren Form an, so daß der von Holliger vorgeschlagene Zusatz von Eisen(III)-chlorid unterbleiben kann. Nach Filtration der heißen, ammoniakalischen Lösung durch ein Blauband-Filter wird mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat etwa 400 ml beträgt. Nach Abkühlen wird mit Salzsäure und Kaliumjodidlösung versetzt und mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Hierbei entspricht 1 ml 0,1 n-Thiosulfatlösung 1,069 mg Schwefel.

Einige nach diesem Verfahren mit und ohne fremdionige Zusätze ermittelte Blindwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Einfluß von fremdionigen Zusätzen auf den Blindwert.*

Lfd. Nr.	Zugesetzt		Verbrauch 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Mittel
	Stoff	Menge in g		
1	—	—	0,42	
2	—	—	0,46	
3	—	—	0,36	0,42
4	—	—	0,45	
5	—	—	0,41	
6	—	—	0,40	
7	NaCl	1,250	0,99	
8	,,	1,250	1,03	1,04
9	,,	1,250	1,08	
10	,,	2,500	1,60	
11	,,	2,500	1,65	1,63
12	,,	2,500	1,65	
13	NH_4Cl	1,200	0,72	
14	,,	1,200	0,81	0,77
15	,,	1,200	0,83	
16	,,	2,400	1,03	
17	,,	2,400	1,01	1,02
18	,,	2,400	1,03	

Die Werte der Tab. 2 entstammen Versuchen, bei denen jeweils 50 m einer Lösung vorgelegt wurden, die 3,222 g $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ im Liter enthielt.

Ferner wurde diese Arbeitsvorschrift auf die Schwefelbestimmung in Steinkohle angewendet. Im Anschluß an den Eschka-Aufschluß sind 20 ml Reagenslösung für je 2% Schwefelgehalt zuzusetzen. Es entspricht 1 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung 0.107% Kohleschwefel, wenn die Analyseneinwaage genau 1 g beträgt. Die folgenden Werte beziehen sich auf eine Steinkohle, deren Schwefelgehalt gravimetrisch zu 1,35% bestimmt wurde. Es wurden gefunden:

mg Schwefel: . .	13,43	13,67	14,13	13,71	13,43	13,52
% Schwefel: . .	1,34	1,37	1,41	1,37	1,34	1,35

Tabelle 2. *Analysenergebnisse.*

Lfd. Nr.	Verbrauch 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Verbrauch minus Blindwert ml	Schwefel gefunden (theoretisch 16,03 mg S) mg
1	15,23	14,81	15,83
2	15,42	15,00	16,03
3	15,38	14,96	15,99
4	15,31	14,89	15,91
5	15,50	15,08	16,12
6	15,30	14,88	15,90
7	15,19	14,77	15,78
8	15,14	14,72	15,73
9	15,00	14,58	15,58
10	15,43	15,01	16,04
11	15,34	14,92	15,95
12	15,61	15,19	16,23
13	15,43	15,01	16,04
14	15,48	15,06	16,09

Besonders vorteilhaft dürfte die große Genauigkeit des hier beschriebenen Verfahrens für die Bestimmung des Sulfatgehaltes in Roh- und Düngesalzen sein. So wurden bei der Untersuchung eines Steinsalzes nach vorstehend beschriebenem Verfahren bei einer Einwaage von jeweils genau 5 g folgende Werte für den prozentualen Gehalt an Natriumsulfat gefunden:

0,59 0,59 0,59 0,57 0,59 0,58

Zusammenfassung.

Es wird eine verbesserte Vorschrift zur jodometrischen Sulfattitration beschrieben.

Literatur.

[1] Andrews, L. W.: Amer. Chem. J. **2**, 567; vgl. diese Z. **29**, 684 (1890). — [2] Holliger, M.: Stahl u. Eisen **1910**, 1376; vgl. diese Z. **49**, 84 (1910). — [3] Pennock u. Morton: J. Amer. chem. Soc. **25**, 1263 (1903).

Dipl.-Chem. Dr. Edi Elsermann, Chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule Aachen.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Mainz,
anorganisch-analytische Abteilung.

Die Bestimmung des Tellurs und seine Trennung von Selen mittels Tetraphenylarsoniumchlorid.

Von
HELMUT BODE.

(Eingegangen am 27. Juni 1951.)

Tellur bildet, wie verschiedene andere Elemente[1], mit Tetraphenylarsonium-Ion schwerlösliche Halogenkomplexverbindungen der Zusammensetzung $((C_6H_5)_4As)_2TeHal_6$.

Im Gegensatz zu den bisherigen Bestimmungsmethoden für Tellur zeichnet sich dieses Reaktionsprodukt durch einen besonders günstigen Umrechnungsfaktor aus, so daß die Erprobung dieser Fällungsmöglichkeit in Hinblick auf die Bestimmung kleiner Tellurmengen dankenswert erschien.

Hierzu wurden folgende Lösungen verwandt:

1. Tellurlösung.

Da kein vollkommen reines Tellur zur Verfügung stand, wurde käufliches, bereits im Wasserstoffstrom sublimiertes Tellur durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch Salzsäuredestillation bei 280° C vorhandenes Selen entfernt. Nach weitgehendem Abrauchen der Schwefelsäure wurde aus 2,5 n salzsaurer Lösung das Tellur mittels SO_2 und Hydrazinhydrochlorid gefällt und abfiltriert. Nach sorgfältigem Waschen wurde es in Königswasser gelöst und durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in das Chlorid überführt. Der völlig salpetersäurefreie Salzrückstand wurde mit einer entsprechenden Menge 4 n Salzsäure aufgenommen. Der Gehalt dieser Lösung wurde durch Fällung mit SO_2 und Hydrazinhydrochlorid ermittelt[2].

2. 0,02 m Tetraphenylarsoniumchloridlösung. 8,37 g Tetraphenylarsoniumchlorid wurden mit Wasser zum Liter gelöst.

3. Salzsäure (D = 1,19). Die Säure muß völlig chlorfrei sein, da sonst Tetrahpenylarsoniumchlorid oxydiert würde.

Die für die einzelnen Versuche verwandten Tellurmengen wurden mittels Wägebürette durch Einwägen entsprechender Mengen der Tellurstammlösung auf 1 μg genau eingemessen. Die Tellurniederschläge wurden in Mikroporzellanfiltertiegeln gesammelt, die nach den in der Mikrochemie üblichen Methoden mit einem gleichartigen, etwas leichteren Tiegel als Gegengewicht gewogen wurden.

Der Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Fällung.

Eine vollständige Fällung des Tellurs war nur zu erwarten, wenn die zur Bildung des Komplexes $TeCl_6''$ nötige Salzsäurekonzentration in der Lösung vorhanden war. Um diese zu finden, wurden Fällungen in steigender Säurekonzentration vorgenommen. Die Flüssigkeitsmenge betrug

nach der Fällung jeweils 25 ml. Hierauf bezieht sich auch die Angabe der Salzsäurekonzentration. An Reagens wurde soviel im Überschuß zugesetzt, daß bei vollständiger Ausfällung des Tellurs noch eine 0,001 m Lösung vorlag. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe zeigt Tab. 1.

Tabelle 1. *Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Vollständigkeit der Fällung.*

m HCl	mg Te		Fehler		Bemerkungen
	angew.	gef.	mg	%	
1	3,38	0,00	— 3,38	— 100	Die Tellurlösung ist farblos. Nach 24 Std keine erkennbare Fällung.
2	2,34	1,67	— 0,77	— 33	Die Tellurlösung ist farblos. In der Hitze keine erkennbare Fällung. Nach 3 Std Stehen bei Zimmertemperatur einzelne Krystalle.
2,5	2,42	2,36	0,06	2,5	Die Tellurlösung ist farblos. In der Hitze keine erkennbare Fällung. Beim Erkalten setzt allmählich Fällung ein.
3	3,38	3,36	— 0,02	— 0,6	Die Tellurlösung ist schwach gelbgrün. In der Hitze nach Zusatz des gesamten Reagenses geringe Fällung. Nach Erkalten auf Zimmertemperatur große, blättrige Krystalle.
4	2,90	2,89	— 0,01	— 0,3	Die Tellurlösung ist schwach gelbgrün. In der Hitze Fällungsbeginn nach Zusatz der Hälfte des Reagenses.
5	2,43	2,42	— 0,01	— 0,4	Die Tellurlösung ist deutlich gelbgrün. Beginn der Fällung beim Zusatz des ersten Tropfens der Reagenslösung.
6	2,46	2,50	+ 0,04	+ 1,6	Wie aus 5 n salzsaurer Lösung.
8	2,48	2,53	+ 0,05	+ 2,0	Wie aus 5 n salzsaurer Lösung, doch ist der Niederschlag sehr feinkörnig und hat sich auch nach 3stündigem Stehen noch nicht abgesetzt. Tetraphenylarsoniumchlorid ist in langen Nadeln ausgefallen.
9	2,72	2,74	+ 0,02	+ 0,8	Wie aus 8 n salzsaurer Lösung

Aus schwächeren als 3 n salzsauren Lösungen erfolgt nur teilweise Fällung. Bei Salzsäurekonzentrationen höher als 6 n treten infolge Mitfällung von Tetraphenylarsoniumchlorid Überwerte auf, die sich

auch durch Auswaschen mit 4.5 n Salzsäure nicht ohne Tellurverluste beseitigen lassen. Die günstigste Säurekonzentration liegt zwischen 4 und 5 n.

Um den Einfluß des Reagensüberschusses auf die Vollständigkeit der Fällung zu prüfen, wurde die Löslichkeit der Tellurverbindung in 4.5 n Salzsäure mit steigendem Reagensüberschuß bestimmt.

Etwa 0,5 g $((C_6H_5)_4As)_2TeCl_6$ wurden mit 125 ml Lösungsmittel aufgekocht und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur 24 Std unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen. Dann wurde durch ein Porzellanfilter abgesaugt und 100 ml des Filtrats wurden zur Trocknen gebracht. Nach dem Zerstören der organischen Substanz mit H_2SO_4 und HNO_3 wurde das Tellur bestimmt.

Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 2. *Löslichkeit von* $((C_6H_5)_4As)_2TeCl_6$ *in 4.5 n Salzsäure und bei unterschiedlichem Gehalt an Fällungsreagens.*

Konzentration an Tetraphenylarsoniumchlorid	Gelöst in mg je 100 ml	
	$((C_6H_5)_4As)_2TeCl_6$	Te
0,000 m = 0,00 mg/100 ml	16,6	1,92
0,001 m = 41,9 mg/100 ml	1,39	0,16
0,002 m = 83,7 mg/100 ml	0,78	0,09

Dieselben Werte für die Löslichkeit bei einem Reagensüberschuß von 0,001 m bzw. 0,002 m wurden bei der Fällung bekannter Tellurmengen aus 4,5 n Salzsäure gefunden, wenn das gelöst gebliebene Tellur in gleicher Weise wie vorher bestimmt wurde.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurde für die Fällung des Tellurs folgende *Arbeitsvorschrift* angewandt:

Lösungen:

1. 0,02 m Tetraphenylarsoniumchloridlösung. 8,37 g des festen Salzes werden mit Wasser zum Liter gelöst. Der Wirkungswert der Lösung wird durch potentiometrische Titration mit J-KJ-Lösung bestimmt. 1 ml einer exakt 0,02 m Lösung entspricht 1,276 mg Te.
2. Salzsäure, chlorfrei (d = 1,19).
3. Salzsäure, chlorfrei 4,5 n.
4. Waschflüssigkeit. 4,5 n Salzsäure wird bei Zimmertemperatur durch Schütteln mit gefälltem $((C_6H_5)_4As)_2TeCl_6$ gesättigt.
5. 0,02 n J-KJ-Lösung.

a. Gravimetrische Bestimmung.

Die Lösung soll so stark salzsauer sein, daß sie nach Zugabe der Reagensflüssigkeit etwa 4 – 5 n salzsauer ist. Das Volumen der Lösung soll für Te-Mengen unter 2,5 mg 5–10 ml, für Te-Mengen von 2,5—10 mg 20—25 ml betragen. Man erhitzt auf 60—80° C und gibt dann soviel von der 0,02 m Tetraphenylarsoniumlösung zu, daß je 10 ml Flüssigkeit 1 ml davon im Überschuß vorhanden ist*. Man kühlt durch

* Für die Fällung und die Filtrierbarkeit des Niederschlages ist es gleichgültig, ob die Reagenslösung tropfenweise oder in einem Guß zugegeben wird.

Einstellen in kaltes Wasser ab und rührt etwa 30 sec mit dem Glasstab, wodurch das Zusammenballen des Niederschlages beschleunigt wird. Nach etwa 45 min* wird durch einen Filtertiegel abgesaugt und der Niederschlag mit den zuerst gesammelten Anteilen des Filtrates auf das Filter gebracht. Man wäscht anfangs mit wenig kalter 4,5 n Salzsäure, dann mit 4,5 n Salzsäure, die bei Zimmertemperatur mit $((C_6H_5)_4As)_2TeCl_6$ gesättigt wurde. Der Niederschlag wird bei 110° C getrocknet und dann gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Tellur beträgt 0,1153 (log F − 0,06177 − 1)**.

b. Maßanalytische Bestimmung.

Die maßanalytische Bestimmung ist durch Titration mit J-KJ-Lösung und potentiometrische Indicierung des Endpunktes möglich[3]. Zu diesem Zweck wird der wie beim gravimetrischen Verfahren gesammelte und ausgewaschene Niederschlag durch Durchsaugen von warmer 0,5 n Salzsäure*** vom Filter gelöst und die Lösung mit 0,02 n J-KJ-Lösung titriert, wobei eine Bürette verwendet wird, die noch 0,005 ml abzulesen gestattet. Die Indicierung des Endpunktes geschieht unter Verwendung einer Platin- und einer Kalomelelektrode. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt fallen die Potentialwerte nicht mehr ab, sondern bleiben konstant. In diesem Zeitpunkt gibt man je 25 ml Titrationsvolumen 2 g NaCl zur Verschärfung des Potentialsprunges zu und titriert langsam unter lebhaftem Rühren (am besten mit einem Rührmotor) bis zum Sprung, der etwa 30—40 mV beträgt. 1 ml einer 0,02 n J-KJ-Lösung entspricht 0,638 mg Tellur.

Wenn die Fällung mit genau bekannten Tetraphenylarsoniummengen erfolgt, so ist die Bestimmung auch durch Titration des Filtrates der Tellurfällung möglich, jedoch muß dann die mit dem Niederschlag gesättigte Waschflüssigkeit getrennt aufgefangen und verworfen werden, da sonst beträchtliche Unterwerte gefunden werden.

Einige nach dem vorgeschriebenen Verfahren erhaltene Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Tabelle 3. *Fällung des Tellurs als $((C_6H_5)_4As)_2TeCl_6$ aus 4,5 n salzsaurer Lösung.*

mg Te angew.	Gravimetr. bestimmt			Filtrat titriert			Niederschlag titriert		
	mg Te gef.	mg	%	mg Te gef.	mg	%	mg Te gef.	mg	%
0,148	0,146	−0,002	−1,4	0,155	+0,007	+4,7	0,140	−0,008	−5,5
0,760	0,768	+0,008	+1,0	0,748	−0,012	−1,6	—	—	—
2,86	2,90	+0,04	+1,4	—	—				
3,63	3,60	−0,03	−0,8	—	—	—	—		
2,41	2,42	+0,01	+0,4	—	—	—	—		
4,09	4,09	±0,00	±0,0	4,07	−0,02	−0,5	—	—	—
5,36	5,33	−0,03	−0,6	—	—	—	5,38	+0,02	+0,4

* Diese Wartezeit und gelegentliches Umrühren sind für die Vollständigkeit der Fällung erforderlich.

** Die Dichte dieses Niederschlages ist bei 20° C $1{,}64_4$.

*** Durch die Verwendung schwacher Säure wird eine Hydrolyse des Tellurs, die bei Verwendung von Wasser eintreten könnte, vermieden.

Da vom Vorbereiten der Probe her Nitrate, Sulfate oder Alkalisalze in der Lösung vorhanden sein können, wurde der Einfluß dieser Stoffe auf die Bestimmung des Tellurs geprüft.

Der Einfluß von Nitraten.

Bei den notwendigen hohen Salzsäurekonzentrationen bewirken Nitrate auch in kleiner Menge eine Oxydation des Tetraphenylarsoniumchlorids zu $((C_6H_5)_4As)Cl_3$, das in farblosen Nadeln ausfällt, wenn es auch weniger schwer löslich ist als die analogen Verbindungen mit Brom oder Jod[3]. Hierdurch wird sowohl eine gravimetrische Bestimmung des Tellurs als auch seine titrimetrische Bestimmung im Filtrate der Fällung unmöglich gemacht.

Der Einfluß von Schwefelsäure.

Tabelle 4.

Fällung des Tellurs bei Anwesenheit von Schwefelsäure mit Tetraphenylarsoniumchlorid.

n HCl	n H_2SO_4	angewandt Te mg	gefunden Te mg	Fehler mg	Fehler %
4,5	1	2,52	2,54	+ 0,02	+ 0,8
4,5	2	2,63	2,64	+ 0,01	+ 0,4
4,5	3	2,66	2,67	+ 0,01	+ 0,4
4,5	4	2,66	2,68	+ 0,02	+ 0,8

Auch relativ hohe Gehalte an Schwefelsäure stören die Bestimmung des Tellurs nicht, wie die Werte der Tab. 4 zeigen. Allerdings fällt der Niederschlag um so feinteiliger aus, je höher der Schwefelsäuregehalt der Probelösung ist, so daß die Filtration dann etwas langsamer erfolgt als gewöhnlich.

Da Tellur und Selen in heißer, schwach wasserhaltiger Schwefelsäure leicht zu TeO_2 bzw. zu SeO_2 gelöst werden können, eignet sich diese vorzüglich als Lösungsmittel für den Fall, daß in einem Gemisch von gefälltem Selen und Tellur letzteres mit Tetraphenylarsoniumchlorid bestimmt werden soll.

Der Einfluß von Alkalisalzen.

Größere Mengen von Alkalisalzen setzen die Löslichkeit des Fällungsreagenses beträchtlich herab, so daß, wenn die Konzentration an Na-Ionen höher als etwa 1 n wird, Tetraphenylarsoniumchlorid ausfällt, wenn im übrigen die in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Die Bestimmung des Tellurs neben Selen.

Bei der Untersuchung der Trennungsmöglichkeiten von Selen und Rhenium[4] hatte sich gezeigt, daß bei niedrigen Salzsäurekonzentrationen Selen mit Tetraphenylarsoniumchlorid keine Fällungen gibt.

Auch ein Steigern der Salzsäurekonzentration auf 4.5 n änderte hieran nichts*. Da die Fällung des Selens durch Reduktion mit SO_2 und Hydrazinhydrochlorid durch anwesendes Tetraphenylarsoniumchlorid nicht gestört wird, ergab sich eine bequeme Methode zur Bestimmung von Tellur und Selen nebeneinander.

Arbeitsvorschrift. Aus der salzsauren Lösung, die Te(IV) und Se(IV) enthält, wird das Tellur nach der auf S. 102 gegebenen Arbeitsvorschrift gefällt, abfiltriert und mit wenig kalter 4.5 n Salzsäure gewaschen. In dem mit der Waschsäure vereinigten Filtrat wird das Selen in üblicher Weise mit SO_2 und Hydrazinhydrochlorid gefällt und bestimmt. Der Tellurniederschlag wird mit der auf S. 102 angegebenen Waschflüssigkeit nachgewaschen und nach dem Trocknen ausgewogen oder nach Lösen titriert**.

Einige der nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 5.

Tabelle 5. *Trennung von Tellur und Selen mittels Tetraphenylarsoniumchlorid.*

Gravimetrisch					Titrimetrisch					
mg Te angew.	mg Se angew.	mg Te gef.	Fehler mg	Fehler %	mg Te gef.	Fehler mg	Fehler %	mg Se gef.	Fehler mg	Fehler %
0,168	31,6	0,167	— 0,001	— 0,6	0,175	+ 0,007	+ 5,0	31,71	+ 0,11	+ 0,3
0,698	180	0,700	+ 0,002	+ 0,3	0,699	+ 0,001	+ 0,1	—	—	—
0,351	31,6	0,354	+ 0,003	+ 0,8	0,360	+ 0,009	+ 2,5	31,72	+ 0,12	+ 0,3
0,870	507	0,860	— 0,01	— 1,1	0,865	— 0,005	— 0,6	—	-	-
1,94	501	1,96	+ 0,02	+ 1,0	1,94	± 0,00	± 0,0	—	—	—
2,67	31,6	2,67	± 0,00	± 0,0	—	—	—	31,66	+ 0,06	+ 0,2*
2,85	63,2	2,84	— 0,01	— 0,4	2,90	+ 0,05	+ 1,7	63,12	— 0,08	— 0,1*
2,77	31,6	2,76	— 0,01	— 0,4	—	—	—	31,64	+ 0,04	+ 0,1
3,12	31,6	3,11	— 0,01	— 0,3	—	—	—	31,76	+ 0,16	— 0,5*
3,16	31,6	3,15	— 0,01	— 0,3	—	—	—	31,46	— 0,14	+ 0,4
5,36	63,2	5,33	— 0,03	— 0,6	5,34	— 0,02	— 0,6	63,21	+ 0,01	± 0,0
9,83	973	—	—	—	9,90	+ 0,07	+ 0,7	—	—	— *

* Hier war die Lösung 4,5 n an Salzsäure und 4 n an Schwefelsäure.

Störungen.

Die Bestimmung des Tellurs wird gestört durch Bromid, Jodid, Fluorid, Molybdat, Wolframat, Nitrat, ferner alle Metalle, die Chlorokomplexe bilden z. B. Hg, Sn, Cd, Bi, Fe, Zn, Tl, Pt, Au.

* Die Möglichkeit zur Fällung des Selens wäre gegeben, wenn sich der Chlorokomplex H_2SeCl_6 bilden würde. Diese Komplexbildung tritt aber erst bei so hoher Salzsäurekonzentration ein[5], daß hier ein Arbeiten infolge zu geringer Löslichkeit des Reagenses ausgeschlossen ist.

** Tetraphenylarsoniumchlorid enthält von der Herstellung gelegentlich eine geringe Menge reduzierender Substanzen, die eine Ausfällung von Selen bewirken können, das dann den Tellurniederschlag verunreinigt. Löst man den Tellurniederschlag mit 0,5 n Salzsäure aus dem Filter, so bleibt mitgefälltes Selen zurück und kann in Rechnung gesetzt werden. Bei reinem Tetraphenylarsoniumchlorid tritt diese Störung nicht ein. Eine Prüfung des Reagenses ist daher zweckmäßig.

Zusammenfassung.

Tellur läßt sich aus 4—5 n salzsaurer Lösung quantitativ mit Tetraphenylarsoniumchlorid fällen. Wegen des günstigen Faktors ist das Verfahren besonders für kleinere Tellurmengen geeignet. Die Bestimmung kann sowohl gravimetrisch als auch titrimetrisch erfolgen. Anwesendes Selen stört auch in großem Überschuß nicht und kann im Filtrat der Tellurfällung bestimmt werden.

Für sein stets förderndes Interesse möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Geilmann meinen Dank sagen.

Literatur.

[1] Willard, H. H., u. G. M. Smith: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 305 (1939); Flagg, J. F.: „Organic Reagents" Intersc. Publishers S. 243/45. New York 1948. — [2] Lenher, V., u. A. W. Homberger: J. Amer. chem. Soc. **30**, 390 (1908); vgl. diese Z. **50**, 516 (1911). — [3] Bode, H.: Diese Z. **133**, 95 (1951). — [4] Geilmann, W., u. H. Bode: Diese Z. **133**, 177 (1951). — [5] Petzold, W.: Z. anorg. Chem. **209**, 267 (1932).

Dr. Helmut Bode, Mainz, Universität, Chemisches Institut, Anorganisch-analytische Abteilung.

Aus dem Institut für Bioklimatologie und Meeresheilkunde der Universität Kiel. Forschungsstation Westerland/Sylt (Direktor: Prof. Dr. Pfleiderer).

Beschreibung einer Methode zur quantitativen Bestimmung der oxydierend wirkenden Beimengungen der Luft*.

Von

E. Effenberger.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 21. Mai 1951.)

Der Oxydationswert der Luft wird bekanntlich von mehreren Gasen gebildet. Hierbei stellt meistens das Ozon mit 80% und mehr den Hauptanteil dar. Für die biologische Wirkung der oxydativ wirkenden Beimengungen der Luft scheint neben der Bestimmung des Ozons die der übrigen Anteile bedeutungsvoll zu sein. Die Änderung dieser verschiedenen Anteile erfolgt natürlich nicht immer gleichsinnig. Es können vielmehr Fälle eintreten, daß z. B. eine unwesentliche Steigerung des Oxydationswertes mit einem Ozonabfall und einer starken Zunahme der übrigen Beimengungen, etwa der nitrosen Gase, einhergeht.

Bei einer Untersuchung der Abhängigkeit der oxydierenden Wirkung der Luft an einer gepufferten KJ-Lösung von ihrem p_H-Wert[1] ergab

* Die Messungen für die Arbeit wurden 1948 vorgenommen.

sich eine Möglichkeit, ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der einzelnen oxydierend wirkenden Faktoren der Luft zu entwickeln. Zu diesem Zwecke wurden im Laboratorium Versuche mit rein dargestellten Gasen vorgenommen. Insbesondere wurde die Zunahme der Oxydierfähigkeit bei abnehmenden p_H-Werten der KJ-Lösung für O_3, NO_2 und Cl_2 untersucht. Die Oxydierfähigkeit wurde mit eigens hierfür gebauten Frittfilterwaschflaschen gemessen. Da mit höheren Konzentrationen der zu untersuchenden Gase gearbeitet wurde, mußten die Waschflaschen mit bis zu 5 ml 0,01 n KJ-Lösung beschickt werden. Hierzu wurde Puffersubstanz in einer Verdünnung 1 : 5 zugesetzt. Im einzelnen wurden die Puffersysteme von Clark und Lubs, McIlvaine und Kolthoff verwendet. Mit einer Pufferverdünnung 1 : 5 war auch bei stärkster Oxydationswirkung eine ausreichende Pufferkapazität gesichert, wie Untersuchungen mit der Chinhydron-Elektrode ergaben. Die Oxydationswirkung wurde durch die Bestimmung des nicht oxydierten KJ-Restes ermittelt. Hierzu wurde das vom Verfasser für die vorliegenden Anforderungen geänderte Verfahren zur Jodidbestimmung von Duflos[1] benutzt. Demnach wurde nach Oxydation des KJ-Restes durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Ferriamoniumsulfat das freigewordene Jod in einen neutralen Vorlauf destilliert und anschließend mit einer 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

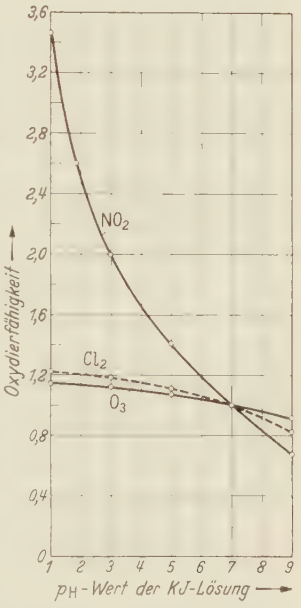

Abb. 1. Oxydierfähigkeit der Gase O_3, NO_2, Cl_2 in Abhängigkeit vom p_H Wert (bezogen auf die Oxydierfähigkeit bei p_H 7 = 1).

Nebenstehende Abb. 1 stellt die Oxydierfähigkeit der einzelnen Gase in Abhängigkeit vom p_H-Wert der beschickten KJ-Lösung dar. Hierbei wurde die Oxydierfähigkeit beim p_H-Wert 7 mit 1 angenommen. An der Abbildung fällt sofort die besonders starke Zunahme der Oxydierfähigkeit bei abnehmenden p_H-Werten für NO_2 auf. Weisen z. B. die gleichzeitig gemessenen Oxydationswerte bei den p_H-Werten 1 und 7 große Unterschiede auf, so kann man vermuten, daß ein hoher NO_2-Wert vorhanden ist. Andererseits werden nicht wesentlich verschiedene Oxydationswerte bei den p_H-Werten 1 und 7 darauf schließen lassen, daß wenig oder kein NO_2 vorhanden ist.

Man kann also bei Kenntnis der verschiedenen oxydierend wirkenden Bestandteile der Luft und deren Oxydationskurven auf Grund von 2

oder 3 gleichzeitigen Messungen des Oxydationswertes bei verschiedenen p_H-Werten, durch einfache Rechnung die Mengen der Bestandteile ermitteln. Insbesondere würde bei Anwesenheit von 3 oxydierend wirkenden Bestandteilen folgender Ansatz erforderlich sein:

$$W_a = x \cdot \alpha_1 + y \cdot \alpha_2 + z \cdot \alpha_3$$
$$W_b = x \cdot \beta_1 + y \cdot \beta_2 + z \cdot \beta_3$$
$$W_c = x \cdot \gamma_1 + y \cdot \gamma_2 + z \cdot \gamma_3$$

Es bedeuten: $W_{a, b, c}$ = gemessene Oxydationswerte bei den p_H-Werten a, b, c. — x, y, z = Mengenanteile der oxydierend wirkenden Beimengungen, ausgedrückt als Oxydationseffekt in μg Jod-Ionen beim p_H-Wert 7. — α_1, α_2, α_3 = Oxydierfähigkeit der Bestandteile 1, 2, 3 beim p_H-Wert a. β und γ bedeuten dasselbe bei den p_H-Werten b und c (zu entnehmen aus der Abbildung).

Hieraus lassen sich die gesuchten Werte x, y, z leicht errechnen.

Die Messung der Oxydationswerte W kann nach der von Regener[2], Cauer[3], oder der vom Verfasser[4] beschriebenen Methode erfolgen. Hierzu ist erforderlich, daß bei den einzelnen Methoden die entsprechenden Pufferungen vorgenommen werden. Bei der Regener-Methode wird der Zusatz eines Tropfens Puffersubstanz zu jedem in der sonst üblichen Weise beschickten Kelch genügen. Bei der Cauer-Methode genügt ein Zusatz der Puffersubstanz in der Menge, daß die Beschickungsflüssigkeit einen 1 : 5 verdünnten Puffer darstellt. Bei der vom Verfasser beschriebenen Methode setzt man eine solche Puffermenge zu, daß die Imprägnierflüssigkeit einen 1 : 2 verdünnten Puffer darstellt. Der Vollständigkeit halber sei die Zusammensetzung der einzelnen hier verwendeten Puffersysteme angegeben.

1. Puffer nach Clark und Lubs[5]:

für p_H 1: 97,00 ml 0,2 n HCl-Lösung; 50 ml 0,2 n KCl-Lösung.
für p_H 2: 10,60 ml 0,2 n HCl-Lösung; 50 ml 0,2 n KCl-Lösung. 0,2 n KCl-Lösung enthält 14,920 g KCl/l.

2. Puffer nach McIlvaine[3]:

für p_H 3: 15,89 ml 0,1 mol Citronensäure-Lösung, 4,11 ml 0,2 mol Dinatriumphosphat-Lösung.
für p_H 5: 9,70 ml 0,1 mol Citronensäure-Lösung, 20,60 ml 0,2 mol Dinatriumphosphat-Lösung.
für p_H 7: 3,53 ml 0,1 mol Citronensäure-Lösung, 16,47 ml 0,2 mol Dinatriumphosphat-Lösung.
0,1 mol Citronensäure-Lösung enthält 21,000 g $C_6H_8O_6 \cdot H_2O$/l.
0,2 mol Dinatriumphosphat Lösung enthält 71,600 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$/l.

3. Puffer nach Kolthoff[5]:

für p_H 10: 24,60 ml 0,05 mol Borax-Lösung, 75,40 ml 0,05 mol. Soda-Lösung.
0,05 mol Borax-Lösung enthält 19,100 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$/l.
0,05 mol Soda-Lösung enthält 5,300 g Na_2CO_3/l.

Mehrere derart durchgeführte Messungen ergaben zufriedenstellende Ergebnisse. Zu einem späteren Zeitpunkt sollen einige Meßreihen, die zur Zeit durchgeführt werden, diskutiert werden.

Zusammenfassung.

Die oxydierende Wirkung der Gase O_3, NO_2 und Cl_2 wurde an gepufferten KJ-Lösungen untersucht. Die Gase zeigen eine verschieden starke Zunahme der Oxydierfähigkeit bei abnehmenden p_H-Werten der KJ-Lösung. Diese Zunahme ist bei NO_2 besonders ausgeprägt. Auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens der Gase konnte eine einfache Methode entwickelt werden, die eine Bestimmung der Mengenanteile der verschiedenen oxydierend wirkenden Gase der Luft gestattet.

Literatur.

[1] Effenberger, E.: Untersuchungen über den Oxydationswert der Luft. Diss. Kiel 1949. — [2] Regener, V. H.: Meteor. Z. **55**, 59 (1938). — [3] Cauer, H.: Diese Z. **103**, 321, 385 (1935). — [4] Effenberger, E.: Meteor. Rdsch. **2**, 280 (1949). — [5] Kolthoff, I. M.: Säuren — Basen — Indicatoren. Berlin: Springer 1932.

Dr. Dr. E. Effenberger, Hamburg-Poppenbüttel, Heimgarten 10.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Justus Liebig-Hochschule Gießen.

Zur Methodik der Untersuchung von Pflanzennährstoffen in Niederschlagswässern.

Von

K. Scharrer und H. Fast.

(Eingegangen am 26. Juni 1951.)

Bisher war es vielfach üblich, die chemische Untersuchung der laufend gesammelten Niederschlagswässer nur in gewissen Zeitabständen vorzunehmen. Demgegenüber wurden von uns im Verlauf einer Arbeit über die Menge der Pflanzennährstoffe in Niederschlagswässern, die sich über den Zeitraum von 18 Monaten erstreckte, die jeweils anfallenden Niederschlagswässer einzeln analysiert. Um möglichst vollständige Analysen durchführen zu können, war es erforderlich, die Methodik dem meist nur in geringer Menge vorhandenen Untersuchungsmaterial anzupassen; die hierbei verwendeten Verfahren seien im Nachstehenden kurz geschildert.

Der 1. Teil der Untersuchungsreihe umfaßte die Kationen: Calcium-, Magnesium- und Ammonium-Ionen sowie die Anionen: Chlor-, Sulfat-, Nitrat-, Nitrit- und Bicarbonat-Ionen. Im 2. Teil der Arbeit wurden die Niederschlagswässer auf ihren Gehalt an Kalium- und Phosphat-Ionen untersucht.

Die Bestimmung der p_H-Werte erfolgte mit dem Lautenschlägerschen Ionometer unter Zuhilfenahme der Chinhydron-Elektrode. Die bei anderen Wasseruntersuchungen häufig festgestellten, z. T. erheblichen Unterschiede zwischen dem experimentell bestimmten und dem aus freier und gebundener Kohlensäure berechneten p_H-Wert wurden auch bei den hier vorliegenden Untersuchungen beobachtet. Auf die Ursachen kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Es sei in diesem Zusammenhange auf eine Arbeit von J. Kegel[1] verwiesen. Die Bestimmung der freien Kohlensäure erfolgte durch Titration mit 0,02 n Na_2CO_3-Lösung gegen Phenolphthalein im geschlossenen Meßkölbchen.

Das Chlor-Ion wurde mit Silbernitratlösung nach Winkler[2] (1 ml = 1 mg in der angewandten Menge) unter Zusatz von 10%iger Kaliumchromatlösung titriert. Um den Umschlagspunkt, d. h. die erste Dunkelfärbung beim Beginn der Bildung von Silberchromat (wenn alle Chlor-Ionen in AgCl verwandelt sind) exakt zu bestimmen, war es bisher üblich, die titrierte Lösung mit einer Spur Kochsalz zu versetzen und zum besseren Vergleich eine zweite Probe zu titrieren. Zur Vereinfachung dieser Chloridbestimmung ist festzustellen, daß es unter Vermeidung der bisher notwendigen Doppelbestimmung zweckmäßig ist, nach Beendigung der Titration 1 Tropfen einer NaCl-Lösung (Normalität wie bei der $AgNO_3$-Lösung) zuzugeben. Tritt darauf wieder die grüngelbe Anfangsfarbe auf, so war der Endpunkt der Titration nicht überschritten und die Bestimmung beendet. Die Titration des Bicarbonat-Ions wurde mit 0,1 n Salzsäure (Indicator Methylorange) vorgenommen.

Zur Bestimmung von Calcium und Magnesium wurde für die vorliegenden Untersuchungen das Verfahren von Wartha-Pfeiffer[3] am geeignetsten befunden. Auf diese Methode braucht an dieser Stelle nicht näher eingegangen zu werden. In zahlreichen Fällen wurden zum Vergleich gravimetrische Härtebestimmungen durchgeführt.

Für die Bestimmung des Sulfat-Ions wurde ebenfalls eine maßanalytische Methode angewandt. Nach eingehenden Nachprüfungen kam als brauchbarste Methode das Lupinsche Verfahren[4] in Frage. Es handelt sich dabei um ein abgewandeltes Verfahren der Sulfat-Schnellbestimmung von Grossfeld und Kuhlmann[5]. Statt Kaliumchromat wird Kaliumbichromat zur Abscheidung des zur Fällung des Sulfats im Überschuß zugesetzten Bariumchlorids verwandt. Der Überschuß des Bichromats wird mit Thiosulfatlösung (0,1 n) unter Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure zurücktitriert. Durch gleichzeitige gravimetrische und maßanalytische Bestimmungen anderer in größerer Menge zur Verfügung stehender Wässer sowie durch Titration eigens dafür hergestellter Sulfatlösungen wurden zahlreiche Vergleichsuntersuchungen durchgeführt.

Dabei wurde festgestellt, daß die Methode bereits vom Sulfatgehalt 150 mg/l an Genauigkeit verliert. Mit dem der in der Vorschrift angegebenen Fällungslösung (6 ml 0,1 n Bariumchloridlösung für 80 ml Wasser) entsprechenden Gehalt an Barium-Ionen müßten theoretisch noch etwa 360 mg/l SO_4'' gefällt werden. Tatsächlich erhält man aber bei diesem Sulfatgehalt bereits bedeutend niedrigere Werte. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei Anwendung dieser Methode schon von

Gravimetr. Bestimmung als Bariumsulfat mg/l SO_4''	Maßanalyt. Bestimmung nach Lupin mg/l SO_4''	Gehalt der Vergleichslösung an SO_4'' in mg/l	Maßanalyt. ermittelter Wert mg/l SO_4''
13,7	14	50	50,5
21,4	21	75	75
24,1	25	100	102
51,3	51	125	122
66,0	67	150	144
86,6	86	200	187
121,6	119	350	303
126,2	124	500	362
169,0	153	1000	363
171,6	157		

einem Gehalt von 150 mg l SO_4'' an entsprechend zu verdünnen. Außerdem ist es zweckmäßig, der größeren Genauigkeit wegen mit 0,01 n Thiosulfatlösung zu titrieren. Bei entsprechend durchgeführten Vergleichsuntersuchungen, von denen nachstehend ein Auszug folgt, wurden zufriedenstellende Werte erzielt:

Gravimetrische Bestimmung als Bariumsulfat mg/l SO_4''	Maßanalyt. Bestimmung nach Lupin mg/l SO_4''
166	168
1060	1040
1116	1110
1564	1550
2474	2440

Der Nitratgehalt wurde colorimetrisch nach dem Brucin-Verfahren[6] ermittelt. Die Bestimmung der im Niederschlagswasser enthaltenen NH_4'- und vereinzelt auch NO_2'-Ionen erfolgte in der üblichen Weise colorimetrisch mit Nesslers-Reagens und Seignette-Salzlösung[7] bzw. mit m-Phenylendiamin-Lösung[8].

Die Bestimmung der Phosphorsäure wurde colorimetrisch mit Molybdat und Zinnchlorür im Becherglascolorimeter nach Dr. B. Lange und ferner zum Vergleich nach dem Molybdat-Verfahren mit Natriumbisulfit zur Aufhebung der störenden Wirkung der Kieselsäure sowie Reduktion mit Hydrochinon und Farbvertiefung durch Carbonatsulfitlösung[9] und photometrischer Messung im Dr. Langeschen lichtelektrischen Colorimeter durchgeführt.

Der Kaliumgehalt wurde im Flammenphotometer nach Riehm-Lange ermittelt. Da gravimetrische Kontrolluntersuchungen wegen der geringen Mengen des zur Verfügung stehenden Untersuchungswassers nicht vorgenommen werden konnten, wurden mit künstlich hergestellten Wässern bekannten Kaliumgehaltes, die u. a. auch größere Mengen Natrium enthielten, Vergleichsbestimmungen durchgeführt.

Durch eine Zusammenstellung der Monatsmittelwerte und der Monatssummen in Gramm/Quadratmeter Bodenoberfläche soll abschließend eine Übersicht über das erhaltene Analysenmaterial gegeben werden,

Die Niederschläge wurden auf der Lysimeteranlage der Agrarmeteorologischen Versuchsstation Gießen gesammelt[a]).

Eine Besprechung mit Gegenüberstellung zu anderen Niederschlagsuntersuchungen sowie aufgefundenen Zusammenhängen zwischen Niederschlägen und klimatischen Faktoren ist an anderer Stelle vorgesehen[10].

Zusammenfassung.

1. Bei Untersuchungen von Pflanzennährstoffen in Niederschlagswässern wurde gegenüber der bisher üblichen Handhabung (Sammlung der zu untersuchenden Wässer und Analyse der während einer längeren Periode aufgefangenen Niederschläge) auf die Untersuchung der einzeln anfallenden Wasserproben Wert gelegt.

Tabelle 1. *September 1948 bis August 1949.*

a) Monatsmittel.

Monat	mg/l Cl′	mg/l SO_4''	mg/l HCO_3'	Carb. Härte DH.	mg/l NO_3'	mg/l NH_3 (NO_2')	mg/l N	Ca + Mg als mg/l Ca··	Ca + Mg als mg/l CaO	Ca + Mg Härte ° DH.
September 1948 .	5,5	79	30,5	1,4	—	—	—	—	—	—
Oktober 1948* . .	3,2	87	29	1,3	17,0	0	3,8	43	60	6,0
November 1948* .	5,8	109	35	1,6	6,0	3,5	4,1	73	102	10,2
Dezember 1948* .	2,1	70	25	1,1	15,5	1,15	4,3	78	109	10,9
Januar 1949* . .	4,4	161	20	0,9	9,5	4,5	5,6	38	53	5,3
Februar 1949* . .	6,5	149	22	1,0	19,25	0,5	4,7	76	106	10,6
März 1949* . . .	1,65	63	23	1,1	15,0	6,65	8,6	36	50	5,0
April 1949	4,55	149	37	1,7	28,5	10,0	14,2	59	83	8,3
Mai 1949	1,0	57	17	0,8	12,4	7,4 (0,5)	8,7	23	32	3,2
Juni 1949	0,3	111	20	0,9	6,4	3,5	4,1	20	28	2,8
Juli 1949	0,45	50,5	15	0,7	10,0	12,5	12,0	19	27	2,7
August 1949 . . .	0,9	53	20	0,9	17,9	2,5	6,0	33	46	4,6
Mittel:										
Winterhalbjahr* .	3,9	106,5	26	1,2	12,9	2,7	5,2	57	80	8,0
Mittel:					**	**	**	**	**	**
Sommerhalbjahr .	2,1	83	23	1,1	15,0	7,2	9,0	31	43	4,3
					***	***	***	***	***	***
Jahresmittel . . .	3,0	95	24,5	1,1	13,9	4,7	6,9	41,5	58	5,8

** Mittel von 5 Sommermonaten.
*** Mittel von 11 Monaten.

[a]) Für die freundliche Überlassung des Untersuchungsmaterials möchten wir dem Leiter obengenannter Station, Herrn Dr. Kreutz, auch hier unseren verbindlichsten Dank ausdrücken.

b) Monatssummen in Gramm/Quadratmeter.

Monat	Niederschlagshöhe l/qm	Cl′	SO_4''	HCO_3'	N	Ca + Mg als $Ca^{\cdot\cdot}$ berechnet	Ca + Mg als CaO berechnet
September 1948 .	17,85	0,098	1,41	0,54	—	—	—
Oktober 1948. . .	35,6	0,114	3,10	1,03	0,14	1,53	2,14
November 1948. .	25,2	0,146	2,75	0,88	0,10	1,84	2,58
Dezember 1948. .	18,4	0,039	1,29	0,46	0,08	1,44	2,02
Januar 1949 . . .	17,9	0,079	2,88	0,36	0,10	0,68	0,95
Februar 1949. . .	28,1	0,183	4,19	0,62	0,13	2,14	2,99
März 1949	42,4	0,070	2,67	0,98	0,36	1,53	2,14
April 1949	28,9	0,132	4,31	1,07	0,41	1,71	2,39
Mai 1949	52,4	0,052	3,00	0,89	0,46	1,21	1,69
Juni 1949	35,9	0,011	3,98	0,72	0,15	0,72	1,01
Juli 1949	40,1	0,018	2,02	0,60	0,48	0,76	1,06
August 1949 . . .	48,7	0,044	2,58	0,97	0,29	1,61	2,25
Summe Winterhalbjahr	167,6	0,631	16,88	4,33	0,91 *	9,16 *	12,82 *
Summe Sommerhalbjahr . . .	223,85	0,355	17,30	4,79	1,79 **	6,01 **	8,40 **
Jahressumme . .	391,45	0,986	34,18	9,12	2,82 **	15,91 **	22,26 **
Kilogramm Jahr und Hektar . .	3914,5 $\cdot 10^3$	9,86	341,8	91,2	28,2	159,1	222,6

* Summe aus 5 Sommermonaten;
** für September 1948 übriges Jahresmittel eingesetzt.

Tabelle 2. *September 1949 bis Februar 1950 (Kali und Phosphorsäure).*
a) Monatsmittel Milligramm/Liter.

Monat	K_2O	$K^{\cdot}$	P_2O_5	PO_4'''
September/Okt. 1949.	5,52	4,58	0,16	0,21
November 1949 . . .	2,27	1,88	0,39	0,52
Dezember 1949 . . .	1,69	1,40	0,30	0,40
Januar 1950	1,14	0,95	0,17	0,23
Februar 1950	1,20	1,00	0,11	0,15
Halbjahresmittel. . .	2,36	1,96	0,23	0,31

b) Monatssummen in Gramm/Quadratmeter.

Monat	Niederschlagsmenge l/qm	K_2O	$K^{\cdot}$	P_2O_5	PO_4'''
September 1949	24,1	0,13	0,11	0,004	0,005
Oktober 1949.	23,5	0,13	0,11	0,004	0,005
November 1949.	46,0	0,10	0,08	0,018	0,024
Dezember 1949.	52,2	0,09	0,07	0,016	0,021
Januar 1950	20,0	0,02	0,02	0,003	0,004
Februar 1950.	90,1	0,11	0,09	0,010	0,013
Halbjahressumme	255,9	0,58	0,48	0,055	0,072
Kilogramm/Jahr u. Hekt.	$5118 \cdot 10^3$	11,6	9,6	1,10	1,44

2. Die für diese meist geringen Mengen Untersuchungswasser angewandten Methoden wurden besprochen.

3. Abschließend wurde eine Übersicht über das Analysenmaterial gegeben.

Literatur.

[1] Kegel, J.: Arch. f. Metallkunde **2**, 18 (1948). — [2] Winkler, L. W.: Diese Z. **40**, 596 (1901). — [3] Pfeiffer, J.: Z. angew. Chem. **15**, 193 (1902); vgl. diese Z. **44**, 574 (1905). — [4] v. Lupin, O.: Chem.-Ztg **67**, 141 (1943). — [5] Kuhlmann, J., u. J. Grossfeld: Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **43**, 377 (1922); vgl. diese Z. **63**, 154 (1923). — [6] E. D. 9: Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung. (Verl. Chemie.) Berlin 1936. — [7] Klut-Olszewski: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. S. 83. Berlin: Springer-Verlag 1945. — [8] Ohlmüller-Spitta: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. S. 86. Berlin: Springer-Verlag 1931. — [9] Zimmermann, M.: Die Chemie (angew. Chem., neue Folge) **55**, 28 (1942). — [10] Scharrer, K., u. H. Fast: Z. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde (im Druck).

Prof. Dr. K. Scharrer, Gießen, Goethestr. 55.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Infrarot-Spektroskopie. J. D. Stroupe[1] beschreibt die direkte analytische Bestimmung geringer Mengen von *Äthan, Propan, n-Butan und Isobutan in natürlichem oder gereinigtem Methan.* Es wird eine Genauigkeit von $\pm 0{,}1\%$ erreicht. Methan selbst kann mit einer zusätzlichen Vergleichs-Absorptionszelle mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5\%$ bestimmt werden. Verwendet werden das Perkin-Elmer 12-B Spektrophotometer, sowie das Beckman IR-2 Spektrophotometer. Der Methangehalt ist auch als Differenz bestimmbar. Zur Aufstellung von Eichkurven wurden die einzelnen Komponenten des Gemenges getrennt in die 24,8 cm lange Gaszelle des Beckman-Instruments eingeleitet. Zur Äthanbestimmung wurde außerhalb eine Mischung von Äthan und Stickstoff hergestellt. Die Komponenten standen unter hohem, bekanntem Druck und expandierten in die evakuierte Absorptionszelle hinein. Die Eichkurven gestatten eine direkte graphische Analyse von unbekannten Gasgemengen mit der Methode der allmählichen Annäherung. Für die einzelnen Komponenten wurden die Absorptionsspitzen bei folgenden Wellenlängen verwendet: Propan: 13,345 μ; Äthan: 12,260 μ; n-Butan: 10,305 μ; Propan: 9,345 μ; Isobutan: 8,490 μ; Methan: 7,646 μ. Das Haupt-Absorptionsgesetz:

$$P = P_o \cdot e^{-kbc} = P_o\, 10^{-abc}$$

ist erfüllt, wobei k den Extinktionsfaktor und a eine Molekularkonstante, die „Absorptivität", bezeichnen; Werte hierfür sind in einer Tabelle gegeben. Verschiedene Naturgasmischungen wurden nach dieser Methode (die sich während zweier Jahre bewährt hat) und mit dem Massen-Spektrometer analysiert; die sehr geringen Abweichungen gehen aus einer Tabelle hervor.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1125 (1950).

Über die qualitative Infrarot-Analyse der Gemische von Glyoxim, Methylglyoxim und Dimethylglyoxim stellten H. Boer und J. A. Goedkoop[1] Untersuchungen an. Die Spektren der 3 Oxime wurden im Gebiet von 3,5—13 μ aufgenommen. Da die in Frage kommenden Lösungsmittel in diesem Bereich undurchsichtig sind, trug man alkoholische Lösungen sehr dünn auf eine Steinsalzplatte auf und fügte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels neue Lösung zu. Bei anderen Versuchen wurde eine Suspension von Oxim in Bromoform zwischen 2 Steinsalzplatten fein verrieben. Die Aufnahme der Spektren erfolgte nach Verdunsten der Lösungsmittel. Es zeigte sich, daß man jedes Oxim in Mischung mit den beiden anderen durch sein charakteristisches Absorptionsband identifizieren kann, selbst wenn das Mischungsverhältnis 5% : 95% beträgt. Das bietet einen bequemen Weg zur Analyse der Ozonolyseprodukte der methylsubstituierten aromatischen und heterocyclischen Körper.

Für die Bestimmung der Ortho- und Meta-Isomeren in p-Kresolen verwenden O. E. Knapp, H. S. Moe und R. B. Bernstein[2] die Infrarotspektroskopie. Die Ortho- und Meta-Isomeren besitzen charakteristische Absorptionsbanden bei 13,37 bzw. 12,92 μ. Die Messungen wurden mit Cyklohexan als Lösungsmittel ausgeführt. Als Bezugs-Basislinie diente die Absorptionskurve von reinem p-Kresol in Cyklohexan. Der mittlere Fehler beträgt $\pm$ 0,3% für Ortho- und $\pm$ 0,5% für Metakresol bei einem Gehalt von etwa 5% in p-Kresol. Bei kleineren Gehalten der Verunreinigungen im Bereich von 0—2% bietet nach orientierenden Vorversuchen die Gefrierpunktserniedrigung eine empfindlichere Analysenmethode als die Absorption im Infrarot.

Über die Bestimmung von Thionaphthen in Naphthalin mittels Infrarot-Absorptionsspektroskopie berichten W. E. Armstrong, A. B. Densham und G. Gough[3]. Thionaphthen besitzt eine Absorptionsbande mit dem Maximum bei 9,48 μ, während Naphthalin in dem Bereich zwischen 9,0 und 9,7 μ fast 100%ig durchlässig ist. Mischungen von Thionaphthen und Naphthalin gehorchen bei 9,48 μ dem Beerschen Gesetz. Das Verfahren wurde an Mischungen von sehr sorgfältig gereinigtem Naphthalin mit reinstem Thionaphthen geprüft. Zur praktischen Messung diente eine Absorptionszelle von 0,1 mm Dicke und ein Einstrahl-Spektrophotometer, dessen Austrittsspalt durch einen elliptischen Spiegel auf die Thermosäule fokussiert wird. R. Poetzelberger.

Die Ermittlung der Bestandteile verschiedener Mineralöle mittels ihrer Infrarotspektren bespricht Jean Lecomte[4] an Hand früherer Untersuchungen und Versuchen an Destillaten und Polymerisationsprodukten von Äthylenkohlenwasserstoffen. Mit verhältnismäßig einfachen Mitteln erhält man nach der infrarotspektrographischen Technik allgemeine Hinweise auf die Natur der Komponenten der Öle[5].

Die Bestimmung von trans-Oktadecensäuren (Elaidinsäure), Estern und Alkoholen in Gemischen mit Hilfe der Infrarotspektrophotometrie in Gegenwart der entsprechenden cis- und gesättigten Verbindungen beschreiben O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight und D. Swern[6].

---

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **69**, 1196 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1408 (1950).

[3] J. Chem. Soc. (Lond.) **1950**, 3359.

[4] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 923 (1949).

[5] Jüngste Literatur: J. Lecomte, C. r. **196**, 1001 (1933); Bull. Soc. Chim. **15**, 253 (1948); P. Lambert u. J. Lecomte, Ann. Comb. liquides **1938**, 111.

[6] Analytic. Chemistry **22**, 1261 (1950).

Die zur Messung der Extinktionskoeffizienten für 10,36 μ benötigten Konzentrationen betrugen für alle trans-Verbindungen als stark absorbierende Substanzen etwa 0—15 g/l; für die eine ungesättigte Bindung enthaltenden und gesättigten cis-Säuren, Glyceride und Alkohole als mit mittlerer Stärke absorbierende Substanzen 0—30 g/l und 0—45 g/l für die entsprechenden Methylester. Als Lösungsmittel wurde Schwefelkohlenstoff benutzt. Die Verbindungen gehorchen dem Beer-Lambertschen Gesetz. H. Freytag.

Die Infrarot-spektroskopische Bestimmung von 4-Methyl-2.6-Ditertiär-Butyl-Phenol in Mischungen, die 2-Methyl- und 3-Methyl-4,6-Ditertiär-Butyl-Phenole enthalten, behandelt J. L. Hales[1]. Mit Cyclohexan, dessen Eigenabsorption in dem fraglichen Gebiet nicht stört, als Lösungsmittel wurden drei synthetische Mischungen der oben genannten Stoffe hergestellt. Die Spektren wurden mit einem Hilger-Ultrarot-Spektrometer mit Steinsalzprisma und Thermosäule gemessen und Eichkurven bei $\nu = 775$ cm^{-1}, $\nu = 755$ cm^{-1} und $\nu = 743$ cm^{-1} aufgenommen. Bei $\nu = 775$ cm^{-1} zeigt sich für die Bestimmung von 4-methyl-2.6-ditertiär-butylphenol die geringste Störung durch die Analysenbestandteile. Als Fehlerquelle kann eine Absorption von Monobutyl-Kresol bei $\nu = 775$ cm^{-1} auftreten. Eine Prüfung ist aber leicht möglich, da Monobutyl-Kresol eine charakteristische ungestörte Absorptionsbande bei $\nu = 1081$ cm^{-1} aufweist. J. van Calker.

Ramanspektren von 119 verschiedenen Verbindungen veröffentlichen W. G. Braun, D. F. Spooner und M. R. Fenske[2] in Form von Tabellen und in graphischer Darstellung. Es handelt sich um Kohlenwasserstoffe, sauerstoffhaltige Verbindungen (Alkohole, Aldehyde, Ester, Äther, Ketone usw.) und einige Bromide. Die Daten ergänzen die Spektren von 172 weiteren Verbindungen, die vor einiger Zeit mit demselben Apparat bei gleicher Arbeitsweise erhalten wurden[3]. A. Kurtenacker.

Gruppen-Trennungsmethoden der qualitativen Analyse, welche die Anwendung des Sulfid-Ions umgehen, besprechen F. R. M. McDonnell und C. L. Wilson[4]. Die Verfasser kommen zu dem Ergebnis, daß die alte, von R. Fresenius vor über 100 Jahren eingeführte H_2S-Methode von keiner anderen erreicht oder übertroffen wird. Für den einen oder anderen Sonderfall, wo es sich stets um die gleichen Kationen handelt oder wo bestimmte Kationen mit Bestimmtheit auszuschließen sind, kann eine oder andere der die Verwendung von Sulfid umgehenden Methoden ihre Vorteile bieten. Möglicherweise wird die zunehmende Anwendung von organischen Reagenzien in der anorganischen Analyse einen empfehlenswerten Weg finden lassen. Als erster Versuch hierzu sei die *Pyridin-Thiocyanatmethode*[5] genannt, bei der Phosphat und Milchsäure (als Komplexbildner) verwendet werden. *Kaliumäthyldithiocarbonat* (Kaliumäthylxanthat) führen Wenger, Duckert und Ankadji[6] als Trennungsreagens ein. Zu den anorganischen Gruppen-Trennungsmitteln gehören *Phosphorsäure* bzw. *Alkaliphosphat*[7], *Alkalihydroxyd*[8], besonders unter Zusatz von Peroxyd

[1] Analyst (Lond.) **75**, 146 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1074 (1950).

[3] M. R. Fenske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, Dorothy Quiggle, R. H. McCormick und D. H. Rank: Analytic. Chemistry **19**, 700 (1947).

[4] Metallurgia (Manchr.) **40**, 61, 339 (1949).

[5] Dobbins, Mackham, Edwards, und Gilreath: J. Chem. Educ. **16**, 94 (1939); **22**, 119 (1945).

[6] Helv. Chim. Acta **28**, 1316, 1592 (1945).

[7] Petraschenj, diese Z. **106**, 330 (1936); Rane und Konlaish, J. Ind. Chem. Soc. **14**, 46 (1937); Khoroshkin, Chem. Abstr. **33**, 8519 (1939).

[8] Lewin, diese Z. **105**, 328 (1936); Brockmann, J. Chem. Educ. **16**, 133 (1939); De Cuto, Chem. Abstr. **35**, 3551 (1941).

und *Alkalicarbonate*[1], in Verbindung mit Brom oder Wasserstoffperoxyd. Schematische Wiedergaben der Trennungsgänge in der Arbeit der Verfasser lassen die angeführten Methoden leicht überblicken.

Ohne Trennungsgang lassen sich die meisten Kationen durch Tüpfelreaktionen identifizieren, ein Verfahren, das besonders von TANANAEV[2] entwickelt wurde; hierbei ist im allgemeinen auch die Entfernung von Phosphorsäure nicht erforderlich. Eine *Vortrennung* durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Natriumperoxyd oder durch Fällung mit Natriumcarbonat sieht ein von WEST und SMITH[3] ausgearbeitetes Verfahren vor, das sich im übrigen auf einfache *Lötrohrreaktionen* und andere ohne große Hilfsmittel ausführbare Reaktionen stützt. A. EICHLER.

H. EL-BADRY, F. R. M. MCDONNELL und C. L. WILSON[4] arbeiteten einen schwefelwasserstofffreien Gang für die Mikroanalyse aus, in welchen sie das frühere für die gewöhnlichen Elemente angegebene Verfahren[5] auch auf weniger häufige Elemente ausdehnen. Es ergeben sich 6 Gruppen von Metallen. In der I. Gruppe befinden sich K und Na, die nachgewiesen werden, nachdem man die störenden Metalle mit Bleiacetat, Ammoniumphosphat und Zinkcarbonat entfernt hat. Zur II. Gruppe gehören Pb, Hg(I), Ag und W, die aus der ursprünglichen Probe mit HCl gefällt und dann in bekannter Art im Niederschlag erkannt werden. Aus dem Filtrat des HCl-Niederschlages wird Gruppe III mit gesättigter Na_2SO_4-Lösung und Überschuß an Äthanol abgeschieden. Durch Behandeln des Niederschlages mit Wasser gehen Ti, Zr, Ce, Th (Gruppe III A) in Lösung, Pb, Ca, Sr, Ba (Gruppe III B) bleiben ungelöst. Aus dem Filtrat der III. Gruppe werden nach Verdampfen des Alkohols und Herstellen schwach saurer Reaktion durch Erwärmen mit $Na_2S_2O_3$ As, Hg(I), Sn, Sb, Cu, Bi, Mo (Gruppe IV) gefällt, die wieder in bekannter Art identifiziert werden. Aus dem Filtrat wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes das Chrom HCl-unlöslich abgeschieden. Das Filtrat liefert mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ einen Niederschlag von Al, Fe, Mn, sowie Reste von Sn, Ti und Zn (Gruppe V). Im Filtrat von diesen Metallen befinden sich schließlich Zn, V, U, Ni, Co, Cd, Mg und Reste von Mn (Gruppe VI). Das Analysenschema ist in der Originalarbeit samt den Trennungs- und Nachweismethoden innerhalb der einzelnen Gruppen genau beschrieben. H. ZELLNER.

Im qualitativen Analysengang werden Barium-Ionen vorzeitig durch *Vanadat-Ionen* als Bariumvanadat gefällt, wenn man die Analysenlösung nach Oxydation durch HNO_3 zur Fällung der NH_3-Gruppe ammoniakalisch macht. Setzt man jedoch nach F. BURRIEL-MARTÍ und E. FERNÁNDEZ-CALDAS[6] der noch sauren Lösung Al^{3+} zu und fällt dieses bei p_H 4,2—6,2 (Methylrot), so wird das Vanadat durch Adsorption an Aluminiumhydroxyd gebunden. Dessen Adsorptionsvermögen ist etwa 4 mal so groß wie das des früher vorgeschlagenen Ferrihydroxyds[7]. Im Verlaufe der normalen qualitativen Makroanalyse genügt ein Zusatz von 60 mg Al^{3+}.
H. MESECH.

---

[1] Vgl. diese Z. **51**, 492 (1912); **60**, 119 (1921); **72**, 180 (1927); **104**, 282 (1936); ZELADA, Chem. Abstr. **36**, 5721 (1942).

[2] Vgl. diese Z. **67**, 162 (1925); **70**, 472 (1927); **101**, 179 (1935).

[3] J. Chem. Educ. **17**, 139 (1940).

[4] Analytica Chimica Acta **4**, 440 (1950).

[5] BELCHER, R., u. F. BURTON: Metallurgia **31**, 317 (1945); **32**, 37 (1945); BELCHER, R., u. C. L. WILSON: Qualitative Inorganic Microanalysis (Longmans 1946).

[6] An. Soc. españ. Fisic. Quim. **46**, Ser B, 37 (1950).

[7] I. VAN NIEUWEMBURG: „Análisis cualitativo sistemático", 1934; LUNDELL, HOFFMAN u. BRIGHT: „Chemical Analysis of Iron and steel", 1946.

4,4'-Bis(dimethylamino)-thiobenzophenon (Thio-Michlers Keton) ist nach B. Gehauf und J. Goldenson[1] als Reagens zum empfindlichen Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer(I)-, Quecksilber(II)-, Silber-, Gold-, Platin(II)- und Palladium(II)-Ionen geeignet, da es mit diesen Metallen Additionsverbindungen bildet. Andere Metalle reagieren nicht. Das Reagens ist eine purpurrote krystallinische Substanz, fast unlöslich in Wasser, jedoch in vielen organischen Lösungsmitteln unter Gelbfärbung leicht löslich. Zum Nachweis der Metalle puffert man 10 ml der Probelösung mit 1 ml einer 10%igen Natriumacetatlösung und fügt einen Tropfen einer 0,1%igen Lösung des Reagens in Aceton zu. Man überführt Kupfer durch Hydroxylaminhydrochlorid, Platin durch Erwärmen der gepufferten Lösung und Palladium durch Zufügen von 1 ml Aceton in die reagierenden niedrigen Wertigkeitsstufen. Die Empfindlichkeit beträgt für Hg^{++} und Ag^{+} 1 : 5000000, für Cu^{+} und Au 1 : 1000000 und für Pd 1 : 10000000. Die Färbungen sind bei Hg blaugrün, bei Ag rotviolett, bei Cu orangerosa, bei Au blauviolett, bei Pt und Pd rotviolett. Da ein Überschuß an Reagens notwendig ist, um das Metall quantitativ in den farbigen Komplex zu überführen, und das Reagens selbst stark gelb gefärbt ist, muß der Überschuß vor der colorimetrischen Bestimmung entfernt werden. Bei Quecksilber verfährt man in folgender Weise: Zu 10 ml der Hg-Lösung und 0,2 ml einer Mischung von 1 Teil Eisessig und 2 Teilen einer 10%igen wäßrigen Natriumacetatlösung in einem 30 ml-Scheidetrichter wird eine 0,1%ige alkoholische Lösung des Reagense tropfenweise zugefügt bis die zuerst auftretende blaugrüne Farbe sich in eine klare rötliche Farbe ändert. (Diese zeigt einen Überschuß an Reagens an.) Nach 10 sec schüttelt man mit 6 ml Äthyläther aus und mißt die Farbe der wäßrigen Schicht bei 540—590 mμ. Für die anderen Metalle müssen andere Extraktionsmittel ausgewählt werden, da ihre farbigen Komplexe in Äther mehr oder weniger löslich sind. Versuche in dieser Richtung sind aber noch nicht ausgeführt. Das Reagens kann auch als Indicator bei Titrationen von Hg(II)-Salzen mit KCN dienen. Es tritt noch in 0,01 mol Lösungen ein scharfer reversibler Farbumschlag von blaugrün nach schwachgelb ein. Chlor-Ionen stören nicht. Die Titration von Chlor-Ion mit $AgNO_3$-Lösung kann nur in Lösungsmitteln erfolgen, in welchen AgCl praktisch unlöslich ist, z. B. in Alkohol oder Aceton, während in wäßrigen Lösungen kein Farbumschlag auftritt. K. H. Lichtenberger.

Über die Möglichkeit der Anwendung von Diantipyrylmethan in der anorganischen Analyse stellt V. P. Živopiscev[2] folgendes fest: Diantipyrylmethan ($C_{23}H_{24}O_2N_4$) bildet in saurer Lösung mit Komplex-Anionen von Co, Zn, Cd, Bi, Hg und anderen schwerlösliche Verbindungen und kann bei der qualitativen und quantitativen Bestimmung dieser Elemente angewandt werden. — Die qualitative Bestimmung von *Kobalt* erfolgt in Gegenwart von Rhodansalzen und beruht auf der Bildung der schwerlöslichen, intensiv-blauen Komplexverbindung $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2 \cdot H_2[Co(CNS)_4]$. Ein aschefreies Filter wird mit einer 5%igen Diantipyrylmethanlösung in 2 n Salzsäure getränkt, getrocknet, mit 10%iger NH_4CNS-Lösung benetzt und wieder getrocknet. Ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung gibt auf dem Papier in Gegenwart von wenigstens 0,06 μg Co einen blauen Fleck. $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ stören nicht. Andere Ionen werden vorher getrennt, indem die zu untersuchende Lösung mit 1—2 Tropfen n Salzsäure und 1—2 Tropfen 10%iger Natriumhyposulfitlösung erwärmt und das Filtrat auf das Reagenspapier aufgetragen wird. Zur Bestimmung von Rhodan-Ionen wird das Filterpapier mit 5%iger Diantipyrylmethanlösung in 2 n Salzsäure getränkt,

[1] Analytic Chemistry **22**, 498 (1950).

[2] Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. USSR) **74**, 1193 (1950) [Russisch].

getrocknet, danach 1 Tropfen einer 5%igen Kobaltsulfat- oder Kobaltchloridlösung und 1 Tropfen der Analysenlösung aufgetragen. In Gegenwart von Rhodan-Ionen bildet sich ein blauer Fleck. Empfindlichkeit 0,001 –0,002 mg Rhodan. Schwerlösliche Salze werden mit Salzsäure angesäuert und die Bestimmung mit der salzsauren Lösung durchgeführt. Ferri- und Ferrocyanide werden vor der Bestimmung gefällt. — Die Bestimmung von *Cadmium* beruht auf der Bildung der weißen krystallinen Komplexverbindung $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2 \cdot H_2[CdBr_4]$, welche bei 110° getrocknet und dann gewogen wird. Zur qualitativen Analyse wird eine 0,5 n HCl-Lösung verwendet, welche 1% Diantipyrylmethan und 2,5% KBr enthält. 0,25 bis 1,0 ml der zu untersuchenden Lösung werden mit zweifacher Menge Reagenslösung versetzt. In Gegenwart von Cd bildet sich ein krystalliner Niederschlag. Empfindlichkeit 0,002—0,004 mg Cd. Cu^{++}, Zn^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+ und NH_4^+ stören die Reaktion nicht. Eisen(III)-Ionen werden vor der Bestimmung zu Eisen(II)-Ionen reduziert. Bei der quantitativen Bestimmung von Cd wird die zu untersuchende Lösung mit 0,5—2,0 n Schwefelsäure angesäuert. Chloride oder Nitrate werden durch Eindampfen mit 3 –4 ml konzentrierter H_2SO_4 in Sulfate übergeführt. Die Lösung wird auf 70 –80 ml verdünnt, mit 0,5 g Diantipyrylmethan versetzt und bis Siedenähe erwärmt. Man gibt dann zur warmen Lösung 15—20 ml 10%ige KBr-Lösung, kühlt, und filtriert nach 1,5—2 Std die Komplexverbindung. Der Niederschlag wird mit 0,5 n H_2SO_4-Lösung, welche 1,5% KBr und 0,5% Diantipyrylmethan enthält und danach mit 0,1 n Salzsäure, die 0,5% KBr und 0,25% Diantipyrylmethan enthält, gewaschen, bei 110—120° getrocknet. Der Umrechnungskoeffizient für Cd beträgt 0,0928. Relativer Fehler —3%.

A. Trofimow.

Neue Bestimmungs- und Trennungsverfahren mit Ammoniumbenzoat als Reagens haben A. Jewsbury und G. H. Osborn[1] ausgearbeitet[2]. *Zinn* fällt bei p_H 2,5 –3,0 als gut filtrierbarer Niederschlag. Man löst in 20 ml konzentrierter Salzsäure, oxydiert mit Brom, verkocht den Überschuß, verdünnt auf 150 ml, fügt je 20 ml 10%iger Ammoniumbenzoatlösung und 10%iger Ammoniumacetatlösung zu, erhitzt zum Kochen, neutralisiert tropfenweise mit Ammoniak bis zum Farbumschlag von Thymolblau, kocht weitere 2 min, läßt 15 min auf dem Wasserbad absitzen, filtriert siedend heiß, wäscht mit 100 –150 ml heißer 2%iger NH_4NO_3-Lösung, bis keine Krystalle von Benzoesäure mehr sichtbar sind, glüht und wägt als SnO_2. Für Trennungen ist das Verfahren ungeeignet, insbesondere gelingt die Trennung von Sb, Cu, Pb nicht.

Titan wird ebenso wie Zinn bestimmt, nur bringt man auf p_H 3,5 mit Bromphenolblau als Indicator. Außerdem wird vor der Zugabe von Ammoniak ein Überschuß an Thioglykolsäure zugefügt. Die Waschflüssigkeit enthält 10 g Ammoniumbenzoat und 20 ml Essigsäure im Liter. Das Verfahren eignet sich zur Trennung von Sn, Fe, Ca, Mg, Cr; bei Anwesenheit von Überschüssen dieser Metalle ist die Fällung nach Lösen des Niederschlages in Salzsäure zu wiederholen. Al kann durch Zugabe eines großen Überschusses an Salicylsäure (10 g) in Lösung gehalten werden. Zr und Th fallen mit Titan.

Zirkon kann aus salz- oder salpetersaurer Lösung bei p_H 1,0 –1,5 gefällt werden. Man versetzt die auf 150 ml verdünnte ZrO_2Cl_2-Lösung mit 30 ml konzentrierter Salzsäure, 20 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung und nach dem Erhitzen mit 20 ml 10%iger Ammoniumbenzoatlösung, fügt ein Indicatorgemisch von 20 Tropfen 0,02%iger Lösung von Kresolrot und 7 Tropfen 0,1%iger Lösung von Methyl-

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 642 (1949).

[2] Weitere Benzoatverfahren vgl. diese Z. **98**, 355 (1934); **128**, 330 (1948); **130**, 252 (1950); **131**, 136 (1950).

violett zu, versetzt mit Ammoniak bis zur Blaufärbung, kocht noch 2 min, läßt 15 min heiß stehen, filtriert, wäscht mit heißer 1%iger Ammoniumbenzoatlösung, die mit Salzsäure bis zur Orangefärbung von Kresolrot versetzt wurde, glüht und wägt als ZrO_2. Das Verfahren eignet sich unmittelbar zur Trennung von Cu. In Gegenwart von Thioglykolsäure kann es zur Trennung von Fe, Ce, Sn, Al, U, Cr dienen.

Thorium wird ähnlich wie Titan bei Gegenwart von 3 ml 90%iger Thioglykolsäure, aber bei p_H 2,0, (Gelbfärbung von Kresolrot) gefällt. Man wägt als ThO_2. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Trennung des Thoriums von Fe, Ce, Y und anderen seltenen Erden.

Wismut fällt bei p_H 2,5—7,0, der Niederschlag kann aber nicht in eine brauchbare Wägungsform übergeführt werden. *Cerium* fällt mit Benzoat nur unvollständig aus.

A. Eichler.

Über die Anwendung organischer Komplexbildner zur Trennung und Bestimmung von Metallen mit Hilfe von Ausschüttelungsreaktionen gibt E. Abrahamczik[1] einen ausführlichen Überblick an Hand von 44 Literaturhinweisen. Es werden die Ausschüttelungsverfahren mit Dithizon, Na-Diäthyldithiocarbamat, Dimethylglyoxim, Oxin, Cupferron und anderen organischen Reagenzien behandelt. Die Verfahren bieten für zwei Anwendungsgebiete besondere Vorteile. Man kann einmal kleine Spuren durch Ausschütteln anreichern („extraktive Anreicherung") und dadurch die Nachweisgrenze bis zu sehr kleinen Gehalten erweitern (bis 10^{-9} g pro Gramm Probe). Dies ermöglicht z. B. die Altersbestimmung von Mineralien und Gesteinen mit sehr kleinen Beimengungen an U, Th und Pb. Das zweite Anwendungsgebiet betrifft die Abtrennung der störenden Hauptmengen, ehe man an die Bestimmung der Spurenelemente herangeht. Dieses Verfahren ist der Abscheidung der Hauptbestandteile durch Fällung bei weitem überlegen, weil bei diesem die Spurenelemente oft zum großen Teil mit ausgefällt werden und der Bestimmung entgehen.

A. Kurtenacker.

Über Methoden zur Abscheidung von analysenreinen Niederschlägen in der Gewichtsanalyse berichtet V. N. Njegovan[2] in einer Zusammenfassung seiner früheren Arbeiten über die Fällung von Bariumsulfat, Magnesiumammoniumphosphat und Mangan(II)-ammoniumphosphat[3].

A. Kurtenacker.

Der Messung der Wasserstoffionen-Konzentration mit Hilfe von Bromphenolblau hat man, wie D. J. Stock und C.$_4$W. Davies[4] ableiten, die Beziehung

$$pf_2[H^+] = -\log[H^+] + 2\{\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - 0{,}2\,I\}$$

zugrunde zu legen. Hierin bedeutet f_2 den Aktivitätskoeffizienten des zweifach geladenen Indicatoranions und I die Ionenstärke. An zwei Beispielen zeigen die Autoren, daß bei Gleichheit der Farbintensität die Zahlenwerte für $pf_2[H^+]$ tatsächlich gleich sind, wogegen bei Anwendung der sonst häufig gebrauchten Definition des p_H-Wertes, nämlich $p_H = -\log f_1[H^+]$, sich Unterschiede in den p_H-Werten ergeben (f_1 ist ein Mittelwert des Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen). Die Verfasser bestimmen mit Hilfe von Bromphenolblau die Wasserstoffionen-Konzentration in Natriumhydromalonatlösungen, denen Chloride zweiwertiger Metalle

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 104 (1951).

[2] Analytica Chimica Acta **5**, 55 (1951).

[3] Vgl. V. N. Njegovan u. Mitarb.: Diese Z. **73**, 271 (1928); **74**, 191 (1928); **82**, 154, 425 (1930); **89**, 112 (1932); **93**, 353 (1933); **108**, 33 (1937); **117**, 109 (1939); **131**, 187 (1950).

[4] J. chem. Soc. (London) **1949**, 1371.

beigemischt sind. Schließlich werden die Dissoziationskonstanten von Malonaten zweiwertiger Metalle rechnerisch und konduktometrisch ermittelt und nach beiden Methoden in guter Übereinstimmung befunden. R. Lang.

Sonderfälle von Salzfehlern bei colorimetrischen p_H-Bestimmungen behandelt V. J. Kuznecov[1]. p_H-Indicatoren, wie Alizaringelb GG oder Alizaringelb R oder Indicatoren mit Gruppierungen, die zur Komplexbildung mit mehrwertigen Elementen (Mg, Al, Fe, Cu und andere) fähig sind, geben in Gegenwart von Spuren dieser Metalle ebenfalls farbige Reaktionen, die zu Fehlern bei colorimetrischen p_H-Bestimmungen führen. Bei einem Mg-Gehalt von 4 μg/ml tritt in einer Lösung bei $p_H = 13$ bei Verwendung von Alizaringelb GG statt einer gelb-orange Färbung eine gelbe, $p_H = 12$ entsprechende Färbung auf. Bei $p_H = 9{,}5 - 10$ ist der störende Einfluß von Mg schon bei 0,5 μg ml bemerkbar. Diese störenden Einflüsse können durch Zugabe von maskierenden Komplexbildnern beseitigt werden. Dazu gehören die Salze von Citronensäure, Weinsäure oder besser die von Nitriltriessigsäure oder Äthylendiamintetraessigsäure. Weitere Fehlerquellen bilden Suspensionen von Metallhydroxyden, verschiedenen gefällten Niederschlägen, aktiver Ton oder Papierfaser, die oft den Indicator unter Änderung der Färbung adsorbieren. Es ist zweckmäßig, die Lösungen vor der Colorimetrierung zu zentrifugieren oder zu filtrieren. A. Trofimow.

Als Puffer für Messungen von hohen p_H-Werten verwenden W. M. Tuddenham und D. H. Anderson[2] Gemische von Calciumchlorid mit überschüssigem Calciumhydroxyd. Sie sind für den p_H-Bereich 11—12,65 anwendbar. Der p_H-Wert des Puffers hängt von der $CaCl_2$-Konzentration und der Löslichkeit des Hydroxyds ab. Ähnlich anwendbar dürften auch die Systeme $Mg(OH)_2/MgCl_2$, $Sr(OH)_2/SrCl_2$ und $Ba(OH)_2/BaCl_2$ sein.

Bereitung des Puffers: (Bsp: 0,2 mol $CaCl_2$, 2 mol NaCl): In einen 500 ml Meßkolben werden 25 ml 8 n HCl, etwa 300 ml Wasser, 7,5 g $Ca(OH)_2$ (p. a.), 58 g NaCl[3] gegeben. Nach Auflösung wird aufgefüllt. Die Lösung versetzt man in einer Glasstopselflasche mit weiteren 5 g $Ca(OH)_2$, schüttelt und läßt 2 Tage stehen. — *Eigenschaften:* Der mit verschiedenen p_H-Meßgeräten und Glaselektroden bei 23,8 — 0,4° bestimmte Wert betrug 11,852, die Reproduzierbarkeit 0,030. Für denselben Puffer ohne NaCl wurde 12,063 gefunden. Erhöhung der $CaCl_2$-Konzentration erniedrigt den p_H-Wert. Der Temperaturkoeffizient beträgt etwa 0,03 p_H/Grad. Wegen der Temperaturabhängigkeit der $Ca(OH)_2$-Löslichkeit ist es ratsam, bei der Aufbewahrungstemperatur des Puffers zu messen. Über die Pufferkapazität orientieren 2 Zahlen: Eine 1 : 1 Verdünnung erhöht den p_H-Wert des 0,2 mol Puffers um 0,15, den des 2 mol $CaCl_2$-Puffers um 0,5. H. Mesech.

Mit der Standardisation der Maßlösungen, wie sie seit einer Reihe von Jahren in den Laboratorien der Imperial Chemical Industries üblich ist, befaßt sich ein umfangreicher Bericht, den der Chemikerfachausschuß dieser Gesellschaft veröffentlicht[4]. Ursubstanz ist Elektrolytsilber, das aus Feinsilber gewonnen wird. Der Reinheitsgrad beträgt 99,995%. Mit Hilfe dieser Ursubstanz wird auf gravimetrischem bzw. statometrischem Wege der Wirkungswert von primären Werkstandards (Natriumcarbonat, Natriumchlorid, Jod) bestimmt. Diese setzt man mit sekundären Werkstandards (Arsentrioxyd, Kaliumdichromat) um. Die Werkstandards dienen

[1] Ž. anal. Chim. **5**, 365 (1950) [Russisch].

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1146 (1950).

[3] Der NaCl-Zusatz in Höhe von 2 Mol erwies sich als speziell für die vorliegende Untersuchung, deren Lösungen 2 mol an NaClwaren, als zweckmäßig.

[4] Analyst. (Lond.) **75**, 577 (1950).

zur Einstellung der verschiedenen Maßlösungen. Zahlreiche ausführliche Vorschriften, die jedoch nichts grundsätzlich Neues enthalten, leiten zu genauer Arbeit an. R. Lang.

Über die Übereinstimmung der Ergebnisse bei der Einstellung von 0,1 n Flüssigkeiten nach verschiedenen Methoden berichten E. Kahane und St. Korach[1]. Als Bezugssubstanz diente bei dunkler Rotglut im Platintiegel calcinierte Soda. 1. Die Einstellung von Salzsäure gegen 0,1 n Na_2CO_3-Lösung, gegen 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und von 0,1 n NaCl-Lösung gegen 0,1 n $AgNO_3$-Lösung ergab als Faktoren 0,989 bzw. 0,988 und 0,986, im Mittel 0,988. 2. Die Stellung von Schwefelsäure gegen 0,1 n Na_2CO_3 und die Bestimmung als $BaSO_4$ und als $(NH_4)_2SO_4$ ergaben 0,986 bzw. 0,983 und 0,981, Mittelwert 0,984. 3. Natronlauge wurde gegen 0,1 n Salzsäure sowie gegen 0,1 n Schwefelsäure mit den Ergebnissen 1,005 und 1,003, Mittel 1,004 eingestellt. Die Höchstabweichungen betrugen bei 1. 0,3%, bei 2. 0,4% und bei 3. 0,2%. H. Zellner.

Einen reversiblen Indicator für die Titration von Arsenit mit Hypochlorit hat R. Belcher[2] im *Tartrazin* gefunden. Man muß die Lösung dieses Farbstoffes allerdings erst kurz vor dem Endpunkt der Titration zusetzen oder, wenn der Verbrauch an Titriermittel ganz unbekannt ist, setzt man zunächst nur einige Tropfen der 0,5%igen Indicator-Lösung zu und titriert dann langsam, bis noch schwache Gelbfärbung erkennbar ist, worauf nach nochmaligem Zusatz von 5 Tropfen zu Ende titriert wird. Ein Blindwert für den Hypochloritverbrauch des Indicators ist zu berücksichtigen. Durch größere Mengen Hypochlorit wird der Farbstoff zerstört. Bei Gegenwart von Kaliumbromid wird der Umschlag irreversibel. A. Eichler.

Als reversibeln Indicator bei Titrationen mit Kaliumjodat führen R. Belcher und S. J. Clark[3] *p-Äthoxychrysoidin* ein, das bereits E. Schulek und P. Rózsa[4] bei bromometrischen Titrationen verwendet haben. Zur Durchführung der Titration versetzt man eine 4—25 ml 0,1 n Arsen(III)-lösung entsprechende Menge der zu untersuchenden Lösung in einem 250 ml Erlenmeyer-Kolben mit 35 ml konzentrierter Salzsäure, verdünnt auf etwa 100 ml, und titriert mit 0,1 n Kaliumjodatlösung, bis die zu Anfang auftretende Jodfärbung zu verschwinden beginnt. Nun fügt man 12 Tropfen 0,1%ige äthylalkoholische Lösung von p-Äthoxychrysoidin zu und titriert weiter, bis die rote Färbung in Dunkelpurpur übergeht. Von diesem Punkt an werden noch 1—2 Tropfen Titriermittel gebraucht, bis die Färbung im Endpunkt in Orange umschlägt. In der Nähe des Endpunktes muß man gut schütteln und nach Zusatz jeden Tropfens 10—20 sec abwarten. Nach Zusatz von weiteren 0,5—1,0 ml der zu titrierenden Lösung zur austitrierten Lösung kehrt innerhalb 1 min die ursprüngliche Rotfärbung des Indicators zurück. Die zugesetzte Farbstofflösung verbraucht, wie in einem Blindversuch festzustellen ist, etwa 0,2 ml 0,1 n Kaliumjodatlösung. A. Eichler.

Einen ausgezeichneten Adsorptionsindicator für die Chlorbestimmung mit Silbernitrat bildet nach O. E. Sass und F. Bertram[5] *Säureviolett 4 Bl*[6] in Lösungen, die bis zu etwa 3% freie Salpetersäure enthalten können. Da der Farbstoff gleichzeitig acidimetrischer Indicator ist, zeigt er die notwendige und zulässige Säurekonzentration selbst an. Bis zu 0,001% Chlor-Ion herunter können bestimmt werden.

---

[1] Chim. anal. **33**, 11 (1951).
[2] Analytica Chimica Acta **4**, 468 (1950).
[3] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 580 (1950).
[4] Diese Z. **115**, 185 (1939).
[5] Lieferfirma: Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.
[6] Chemiker-Ztg. **1950**, 734.

Man versetzt 25 ml der Chloridlösung mit 5 Tropfen einer 2%igen wäßrigen Lösung von Säureviolett, gibt tropfenweise Salpetersäure bis zur rein blauen Farbe zu und titriert mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung. Vor dem Äquivalenzpunkt ändert sich die Farbe der Lösung in Blaugrün, im Äquivalenzpunkt tritt scharfer Umschlag nach Violett ein. Soweit bisher festgestellt wurde, stören fremde Kationen und Anionen nicht. Das Verfahren dürfte sich für viele praktische Zwecke eignen, es macht die Rücktitration mit Rhodanid überflüssig. A. Kurtenacker.

Über die Wirkungsweise von Adsorptionsindicatoren stellen E. Schulek und E. Pungor[1] eingehende theoretische Betrachtungen an, und zwar an Hand der Farbänderung des Reaktionsgemisches, das entsteht, wenn p-Äthoxychrysoidin als Adsorptionsindicator beim Titrieren von Silberlösungen mit Halogenidlösungen oder umgekehrt verwendet wird. Die Farbe der Farbstoffadsorbate hängt von verschiedenen Umständen, insbesondere auch vom p_H-Wert der Lösung ab. Man kann die Adsorbate als Säure-Basenindicatoren betrachten. Dieses Verhalten zeigen besonders die Adsorbate an Silberjodid, wo im Äquivalenzpunkt eine sprunghafte Farbänderung und eine damit verbundene p_H-Änderung zu beobachten ist[2].

A. Kurtenacker.

Die Titration von starken und schwachen organischen Basen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln wie Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Chloroform, Diäthyläther, Ligroin (Petroläther), Äthylacetat, Acetonitril und Eisessig gelingt nach J. S. Fritz[3], wenn man als Maßlösung Perchlorsäure benutzt, die in Eisessig oder in einem Essigsäure-Chlorbenzol-Gemisch gelöst ist, und wenn man als Indicator Methylviolett verwendet[4].

Zur Bestimmung löst man eine geeignete Menge der Base in 25—50 ml des Lösungsmittels. Man fügt 2—3 Tropfen Indicatorlösung (Methylviolett in Chlorbenzol gelöst) hinzu und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure-Eisessiglösung bis zum Farbumschlag nach grün. Die Perchlorsäurelösung bereitet man durch Auflösen von 8,5 ml 70—72%iger Perchlorsäure in 1 l Eisessig. Um Wasser zu entfernen, fügt man auf 1 l 14 g Essigsäureanhydrid zu und läßt über Nacht stehen. Die Lösung wird gegen Diphenylguanidin gestellt, das nach J. Carlton[5] präparativ gewonnen wurde.

Der Verfasser führt Beleganalysen mit Pyridin, Anilin, Benzylamin und Brucin, die in den erwähnten Lösungsmitteln gelöst waren, an. Amine mit einer Dissoziationskonstanten von mindestens 10^{-13} sind genau titrierbar. Sehr schwache Basen sind noch gut zu titrieren, wenn sie schwer lösliche Perchlorate bilden, wie Coffein, Dioxan, Alkohole, Aceton und größere Mengen Wasser stören. Bei den Titrationen ist auch die potentiometrische Indication verwendbar. Als Indicatorelektrode dient die Glaselektrode, Gegenelektrode ist ein Silberdraht, der mit einer dünnen Schicht von Silberchlorid bedeckt ist. Die Verwendung einer Salzbrücke erübrigt sich. Die potentiometrische Titration von Lösungen der Base in Benzol, Äther und Petroläther ist jedoch nicht möglich. R. Lang.

Zur Bestimmung der freien Säure in einigen Salzlösungen hat L. M. Orlowa[6] Versuche angestellt. Nach Austausch der Metall-Ionen gegen Wasserstoff-Ionen an einem Kationenaustauscher (Wofatit) wurde durch Titration die Gesamtacidität

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 213 (1950).

[2] Vgl. E. Schulek und E. Pungor: Analytica Chimica Acta **4**, 109 (1950); vgl. diese Z. **133**, 446 (1951); E. Schulek und P. Rósza: diese Z. **115**, 185 (1938).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 1028 (1950).

[4] Vgl. dazu auch J. S. Fritz, Analytic. Chemistry **22**, 578 (1950); vgl. diese Z. **132**, 197 (1951).

[5] J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1469 (1922).

[6] Ž. anal. Chim. **5**, 370 (1950) [Russisch].

ermittelt und hiervon die den vorhandenen Kationen äquivalente Menge Säure abgezogen. Die Differenz ergibt die freie Acidität. Der Austausch der Kationen verläuft quantitativ nur bis zu einer bestimmten Acidität, die vom vorhandenen Kation abhängt. Die zulässige Säurekonzentration betrug unter den Versuchsbedingungen bei Kupferchlorid 0,02 n, bei Bariumchlorid 0,05 n und bei Eisen(III)-chlorid 0,1 n. Merklich schlechter werden Kalium und Aluminium ausgetauscht, am schlechtesten dreiwertiges Chrom, das vermutlich in Form von schwer adsorbierbaren Aquokomplexen teilweise durch die Säule läuft.

Arbeitsweise: Es wurde eine 15 cm hohe Säule (Säulendurchmesser, bzw. Gewicht und Körnung des Adsorptionsmittels sind nicht angegeben) eines Formaldehyd-Resorcinharzes verwendet. Nach dem Beladen mit Wasserstoff-Ionen (Regenerieren) mit 15%iger Salzsäure wurde mit Wasser neutral (Methylorange) gewaschen. Hierauf wurde die zu analysierende etwa 0,05 n Salzlösung durch die Säule gegeben und anschließend mit 150 ml Wasser gewaschen. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 2 ml in der Minute. ANTONI.

Über bromometrische Titrationsmethoden berichten J. D'ANS und J. MATTNER[1] Zur *Vermeidung von Bromverlusten* durch Verdampfung wurde ein geschlossener Apparat konstruiert, der im wesentlichen aus einem 100—250 ml-Rundkolben mit Schliffstopfen besteht. Durch den Stopfen führen zwei Rohre, von denen das eine mit der Bürette verbunden ist, während an das andere ein mit Glashahn versehener Tropftrichter angeschmolzen ist. Mittels Vakuumpumpe erzeugt man einen Unterdruck im Kolben, kann dann durch den Tropftrichter die notwendigen Reagenzien einsaugen und auch die Titration vornehmen, ohne daß Brom entweichen kann.

Die Umsetzung von Brom mit Thiosulfat $Na_2S_2O_3 + 4\ Br_2 + 5\ H_2O = 2\ NaHSO_4 + 8\ HBr$ verläuft nach den Versuchen der Verfasser in 0,1—4 n salzsaurer Lösung quantitativ, in neutraler Lösung tritt meist Abscheidung von Schwefel ein, in alkalischem Medium erfolgt wieder vollständige Oxydation zu Sulfat. Frisch bereitete Thiosulfatlösungen zeigen *keine Abweichungen zwischen Brom- und Jodtiter*; beim Altern entstehen offenbar Verbindungen, die wohl von Brom, aber nicht von Jod oxydiert werden (höheres Oxydationspotential des Broms). Hierauf wird die Erscheinung zurückgeführt, daß der Bromtiter von Thiosulfatlösungen langsamer abnimmt als der Jodtiter. *Der Endpunkt der Bromtitration mit Thiosulfat* kann jodometrisch festgestellt werden, indem man zunächst auf schwach gelb titriert, abliest Verbrauch a ml), dann 2—3 Tropfen 20%ige Kaliumjodidlösung zufügt und nach Stärkezusatz auf farblos titriert (b ml). Für die rein jodometrische Titration wären dann (8 a + b) ml Thiosulfatlösung verbraucht worden. Für die *bromometrische Titration von Thiocyanat* teilen die Verfasser eine genaue Arbeitsvorschrift mit.

A. EICHLER.

Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei potentiometrischen Titrationen hat G. GRAN[2] sehr eingehend diskutiert. Benutzt man, wie üblich, den Wendepunkt der Titrationskurven als Maß für die Lage des Äquivalenzpunktes, so stellt man fest, daß dieser bei einer Reihe von Fällungs- und Oxydations-Reduktions-Titrationen unzureichende Ergebnisse liefert. Man erkennt dies leicht, wenn man nicht wie üblich den Äquivalenzpunkt aus der Änderung der EMK (ΔE) im Verhältnis zur Änderung der zugefügten Titrierflüssigkeitsmenge (ΔV) graphisch extrapoliert, sondern vorteilhafter das umgekehrte Verhältnis $\Delta V/\Delta E$ im Verlauf der Titration beobachtet, wobei in der Nähe des Äquivalenzpunktes stets Geraden erhalten werden, die sich im Äquivalenzpunkt und bei $\Delta V/\Delta E = 0$, d. h. also auf der Abszisse, schneiden müssen.

---

[1] Angew. Chem. **63**, 45 (1951).

[2] Acta chem. scand. (København.) **4**, 559 (1950).

Aus der sehr ausführlichen Erörterung der theoretischen Überlegungen sei folgendes herausgegriffen:

Werden V_o ml *starker Säure* der Konzentration C_A mit einer *starken Base* der Konzentration C_B titriert, so ist nach Zugabe von V ml Base die Wasserstoff-Ionenkonzentration

$$c_{H^+} = C_A \cdot \frac{V_o}{V_o + V} - C_B \cdot \frac{V}{V_o + V},$$

woraus mit $p_H = -\log f_+ \cdot c_{H^+} = k - \log c_{H^+}$ folgt, daß

$dV/dp_H = ln\ 10 \cdot \frac{(V_o + V)}{V_o} \cdot \frac{C_A V_o - C_B V}{C_A + C_B}$ ist, und daß weiter für die Zugabe der äquivalenten Menge V_e bei $C_A V_o = C_B V_e$

$$dV/dp_H = 2{,}30 \cdot \frac{V_o + V}{V_o + V_e} \cdot (V_e - V).$$

In der Nähe des Äquivalenzpunktes kann $(V_o + V) \sim (V_o + V_e)$ gesetzt werden, so daß auch gilt

$$dV/dp_H = 2{,}30\,(V_e - V).$$

Jenseits des Äquivalenzpunktes können analog mit

$$p_H = p_{K_W} + \log a_{OH^-} = k_1 + \log c_{OH^-}$$

die Gleichungen abgeleitet werden:

$$dV/dp_H = 2{,}30 \cdot \frac{V_o + V}{V_o + V_e} \cdot (V - V_e)$$

$$\text{bzw. } dV/dp_H = 2{,}30\,(V - V_e).$$

Die Endgleichungen stellen nur Geraden dar, wenn die mit der Titration einhergehende Verdünnung unberücksichtigt bleibt. Andernfalls sind es parabolische Funktionen. Wird die Verdünnung berücksichtigt, so erhält man jedoch auch Geraden, wenn durch $(V_o - V)$, also durch das Gesamtvolum der Lösung dividiert wird.

Ähnliche Gleichungen werden für die Titrationen sehr schwacher und mittelstarker Säuren mit starken Basen aufgestellt, ferner für Fällungstitrationen, Komplexbildungsreaktionen und für Oxydations-Reduktions-Titrationen. Überall wird der Vorteil der Auswertung nach dV/dp_H bzw. dV/dE aufgezeigt.

Da dV als infinitesimaler Betrag praktisch nicht gemessen werden kann, wird der zu jedem dV gehörige V-Wert bei hinreichend kleinem dV zu $V + \frac{1}{2}\,\Delta V$ gesetzt. Für größere ΔV wird in der Weise korrigiert, daß $\Delta V/\Delta E$ gegen $V + c\,\frac{1}{2}\Delta V$ aufgetragen wird. Der Korrektionsfaktor c ist gleich $\Delta V/|V_e - V|$. Solange ΔV unter 20% von $|V_e - V|$ bleibt, ist eine Korrektur unnötig.

Die Überlegungen werden mit experimentellen Ergebnissen verglichen, die erhalten wurden bei der Neutralisation von HCl mit NaOH, von Benzoesäure mit Äthylendiamin, Phosphorsäure mit NaOH, bei der Fällung von Ag^+ mit Chromat, bei der Titration von Halogen-Ionen mit Ag^+, von KCN mit Ag^+ in ammoniakalischer Lösung und von $FeSO_4$ mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung. K. Cruse.

Ein Titrationscoulometer mit Vanadium(IV)-salzlösung als Elektrolyt beschreiben V. S. Syrokomskij und T. I. Nazarova[1]. Das Gerät wird zur Messung kleiner Strommengen sowohl für analytische Zwecke als auch zur Eichung empfindlicher Galvanometer empfohlen. Während beim Silbercoulometer das Gewicht des abgeschiedenen Silbers als Maß für die Strommenge dient, macht sich das neue

[1] Ž. anal. Chim. **6**, H. 1, 15 (1950) [Russisch].

Gerät die Vorteile der maßanalytischen Bestimmung zunutze, wobei sich die Verwendung einer Mikrowaage erübrigt und auch Zeit gespart wird. Das Gerät besteht aus zwei zylindrisch geformten Elektrodengefäßen mit Ablaßhähnen, die durch ein horizontales Rohr mit Einfülltrichter miteinander verbunden sind. Die Flüssigkeiten in den Elektrodengefäßen sind durch zwei eingeschmolzene Sinterglas-Diaphragmen getrennt. Die Elektroden aus Platinblech befinden sich im unteren Teil der Elektrodengefäße. Zur Messung füllt man das ganze Gerät mit Vanadium-(IV)-sulfatlösung. Bei Stromdurchgang wird eine entsprechende Menge Vanadium an der Anode von der vierwertigen zur fünfwertigen Stufe oxydiert. Anschließend titriert man die Anodenflüssigkeit mit Eisen(II)-sulfatlösung und errechnet aus dem verbrauchten Volumen der Maßlösung die Strommenge. Die Bedingungen, unter denen die anodische Oxydation des Vanadyl-Ions mit 100%iger Stromausbeute verläuft, wurden in einer Reihe von Versuchen ermittelt, bei denen das neue Coulometer mit einem Silbercoulometer im gleichen Stromkreis hintereinandergeschaltet war. Nach den Ergebnissen darf in einer an vierwertigem Vanadium 0,02 normalen Lösung die Konzentration an Schwefelsäure nicht höher als 0,3 molar und die Stromdichte nicht größer als 0,3 mA/cm² sein.

Die Vanadium(IV)-Lösung wird aus einer Ammoniumvanadatlösung durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure und Reduktion mit Schwefeldioxyd hergestellt. Die Vollständigkeit der Reduktion prüft man, indem man einen Tropfen der Lösung mit einem Tropfen 0,2%iger Phenylanthranilsäurelösung antüpfelt, wobei keine Rotfärbung mehr auftreten darf. Der Überschuß an Schwefeldioxyd wird anschließend unter Durchleiten von reinem Kohlendioxyd verkocht. Die Eisen(II)-sulfatlösung wird aus Mohrschem Salz hergestellt und soll an Schwefelsäure 6fach normal sein. Zur Anodenflüssigkeit wird vor der Titration soviel Schwefelsäure zugesetzt, daß sie einschließlich Waschwasser an Säure 10—12fach normal ist.

Die gleichzeitig an der Kathode stattfindende Reduktion zur Vanadium(III)-stufe verläuft, offenbar infolge von Nebenreaktionen, nicht mit 100%iger Stromausbeute. Analoge Versuche mit einer Lösung von Cer(IV)-salz als Elektrolyt ergaben stark streuende Werte. Die Störung ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Lösung außer Cer noch größere Mengen anderer seltener Erden enthielt.

Antoni.

Von einer neuen Substanz als Ionenreduktor berichtet Barbro Helger[1]. Während Cadmium ein zähes Metall ist, welches sich schwer fein verteilen läßt und bei der Aufladung blank wird, wodurch das Reduktionsvermögen verschlechtert wird, ist Cadmiumamalgan mit 20—22% Cd eine spröde Substanz, die sich noch leichter fein verteilen läßt, als das bisher schon zur Reduktion von Eisen verwendete flüssige Cadmiumamalgan mit etwa 3% Cd. Das Cd-reiche Amalgam läßt sich im Laboratorium leicht herstellen. Einige Stücke granulierten Cadmiums werden in einem kleinen bedeckten Becherglas mit 5%iger H_2SO_4 und $\frac{1}{2}$ ml Quecksilber versetzt und 5 min auf 100° C erwärmt. Hierbei lösen 4 g Hg etwa 1 g Cd. Das überschüssige Cd bleibt als feste Substanz zurück. Einige Tropfen des flüssigen Amalgams werden etwa 1 mm dick in einen Mörser gegossen, solange das Material noch warm und formbar ist. Es kann dann leicht zu der gewünschten Korngröße aufgerieben werden. Die Säure wird in das Becherglas zurückgegeben und wenn noch überschüssiges Cd vorhanden ist, setzt man noch höchstens $\frac{1}{4}$ ml Hg hinzu und wiederholt den Vorgang. Ein Reduktor von 2 ml Inhalt in einer Höhe von 20 cm mit Cadmiumamalgam von ½ mm Korngröße gefüllt bewirkt die vollständige Reduktion einer Lösung von 5 mg Fe/ml bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 3 Tropfen/sec

[1] Svensk. kem. Tidskr. **61**, 62 (1949).

2—10 Vol% iger Schwefel- oder Salzsäure bei Zimmertemperatur. Sechswertiges Uran wird unter denselben Bedingungen zu Uran(IV), zum geringen Teil auch zu Uran(III) reduziert. Die Reduktionen verlaufen ohne Gasentwicklung.

B. Fresenius.

Für die Kalibrierung von Mikrobüretten und Mikroinjektionspipetten im Bereich von 0,1—10 μl geben J. B. Buck, M. L. Keister und M. R. Zelle[1] ein einfaches Verfahren an. Es beruht auf der Tatsache, daß die von sehr kleinen Tropfen einer Farblösung auf Filtrierpapier hinterlassenen Flecke bei gleichbleibender Temperatur und Feuchtigkeit den entsprechenden Volumina exponentiell proportional sind. Man kann auf diese Art Volumänderungen bis zu 0,1 μl verfolgen. A. Kurtenacker.

Über die Methode, Radiokohlenstoff ^{14}C quantitativ im Gaszählrohr zu messen, berichtet eingehend M. L. Eidinoff[2]. Diese Art der Messung besitzt den Vorzug, daß die Menge des in das Zählrohr eingebrachten $^{14}CO_2$ leicht durch den Gasdruck abzulesen ist und damit entgegen der üblichen radiometrischen Bestimmung als $Ba^{14}CO_3$-Niederschlag Arbeitsaufwand und Zeit gespart wird. Das Zählrohr ist ein übliches Gaszählrohr mit CS_2-CO_2-Füllung.

Der technische Aufbau der gesamten Apparatur wird eingehend beschrieben. $Ba^{14}CO_3$ wird im geschlossenen System mit $HClO_4$ zersetzt und das entstandene $^{14}CO_2$ im gereinigten N_2-Strom über mehrere Fallen und Mischgefäße in das Zählrohr eingebracht. Die spezifische Aktivität läßt sich durch Beimischen von inaktivem CO_2 in weiten Grenzen regeln. Die Messungen wurden mit einem modifizierten Zählgerät (Neher-Haper-Schaltung) vorgenommen. Die Zählrohreinsatzspannungen liegen sehr hoch und verlangen bei höheren Gasdrucken ein spezielles Hochspannungsgerät von Spannungen bis über 6000 Volt.

Die Meßergebnisse bestätigen direkte Proportionalitäten zwischen der Teilchenzahl und eingebrachter $^{14}CO_2$-Menge in dem großen Druckintervall von 2—175 cm Hg. Bei geringen Gasdrucken liegt die mittlere Abweichung der Messungen vom Sollwerte um 1,2%. Dieser Fehler wird bei einem Gasdruck um 50 cm Hg-Säule noch weiter bis auf 0,4% herabgedrückt.

An Hand zahlreicher Zählrohrcharakteristiken und Eichkurven zeigt der Verfasser die Leistungsfähigkeit dieser Meßmethode. Die einzelnen Meßpunkte enthalten durchschnittlich 30000 Teilchen (gezählt), der statistische Fehler wird berechnet.

Festgestellt wurde ferner, daß die Apparatur nach 5 min langem Ausspülen mit inaktivem CO_2-N_2-Gemisch keine Restaktivität mehr zeigte und die an der Wandung adsorbierte $^{14}CO_2$-Aktivität in jedem Fall vernachlässigbar klein wird.

Abschließend weist der Verfasser darauf hin, daß mit seiner Anordnung (ein 28 ml-Zählrohr mit 2 Atmosphären CO_2-Druck) noch eine spezifische Aktivität von 4×10^{-10} Curie per Gramm C mit etwa 10% Fehler zu zählen gestattet, während die Grenze der ^{14}C-Bestimmung mit dem 2 mg/cm²-Glockenzählrohr bei etwa $7{,}4 \times 10^{-8}$ Curie/g Kohlenstoff liegt. W. Herr.

Um die Bestimmung von Gefrier- und Schmelzpunkten unter der Eigenatmosphäre der Analysensubstanz, d. h. in Abwesenheit von Luft oder anderen Fremdgasen durchführen zu können, gestalten A. R. Glasgow, jr., N. C. Krouskop und F. D. Rossini[3] ihren früher[4] beschriebenen Apparat dahingehend um, daß im Vakuum gearbeitet werden kann. Ein Dewargefäß von 30 mm lichter Weite des

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 130 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 529 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1521 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **20**, 410 (1948).

Innenraumes ist außer mit den nötigen Stutzen für Evakuierung, Füllung, Entgasung und Entleerung ausgerüstet mit auf und ab gehendem Rührwerk, einem mittelständigen Einführungsrohr für ein Platin-Widerstandsthermometer und einem dicht daneben laufenden, engen Rohr, das der Einführung von Kühlmitteln zur Einleitung der Krystallisation dient. Das Rührwerk ist durch eine blasebalgartige Vorrichtung aus Messing abgedichtet, die in einem Führungsrohr läuft. Das enge Rohr endet 133 mm über dem Gefäßboden und setzt sich fort in einem 25 mm langen Röhrchen aus KOVAR-Metall, in dessen Ende mit Silber ein gebogenes KOVAR-Blättchen von 35 mm Länge eingelötet ist; dieses liegt dem benachbarten Thermometerrohr eng an. Als Kühlmittel kann z. B. ein Stückchen festes Kohlendioxyd oder etwas flüssiger Stickstoff eingeführt und mit geeigneten Vorrichtungen auch wieder entfernt werden. Mittels der Anschlußstutzen kann die Analysensubstanz unter Ausschluß der Atmosphäre in das Gefäß eingebracht und wieder herausgezogen werden. Größere Unterschiede, die sich im Schmelzpunkt gegenüber dem Verfahren an atmosphärischer Luft ergeben, können leicht erfaßt werden, während kleine Schmelzpunktdifferenzen von 0,05° C und darunter zusätzliche Maßnahmen erfordern. Zeit-Temperaturkurven für 1,3-Butadien, Isopren und Äthylmercaptan werden gezeigt. — Die Abbildungen lassen alle apparativen Einzelheiten klar erkennen. W. SCHMIEDEN.

Ein Instrument zur Elektrolyse mit kontrolliertem Potential für große Meßbereiche hat R. W. LAMPHERE[1] erstellt. Es ist ein Wechselstrom-Netzgerät, das bei gleichzeitiger Kontrolle des Kathodenpotentials bei extrem 5 Amp. bzw. 100 Volt mit insgesamt 250 Watt Ausgangsleistung verwendet werden kann.

Im Prinzip arbeitet das Gerät wie folgt: Die Stromversorgung erfolgt über einen Stabilisator. Die Spannung wird über einen Regler eingestellt, der durch einen Motor betrieben wird. Ein zweiter Regler besorgt die Feineinstellung. Von hier aus wird die Elektrolyse über einen Zweiweg-Gleichrichter (Selen) und Drosseln zur Siebung mit Strom versorgt. Mit einer Hilfsbatterie wird die Zellspannung der Kette: Bezugselektrode gegen Kathode in üblicher Weise kompensiert. Änderungen des Kathodenpotentials bedingen Stromfluß in diesem Kompensationskreis. Dieser Strom wird über einen Konverter und nach Verstärkung dem Motor zugeführt, der die Spannungseinstellung betreibt und korrigiert.

Ist das gewünschte Kathodenpotential im Hilfsstromkreis eingestellt, so arbeitet das Gerät völlig automatisch. Sein besonderer Vorzug ist der wesentlich erweiterte Anwendungsbereich gegenüber bisher beschriebenen[2]. K. CRUSE.

Eine Verbesserung des früher beschriebenen Potentiostaten[3] wird von J. J. LINGANE[4] angegeben. Der neue Apparat hält bei Anschluß an das gewöhnliche 110 Volt-Wechselstromnetz das Kathoden- oder Anodenpotential mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 V automatisch konstant. Bei 6 V Elektrolysenspannung können Ströme bis zu 5 Amp., bei Spannungen bis 25 V entsprechende kleinere Ströme angewendet werden. Eine Kalibrierung oder Adjustierung des Instrumentes vor der Benutzung ist nicht notwendig. Alle Teile des Apparates haben eine lange Lebensdauer. A. KURTENACKER.

Ein einfaches photoelektrisches Colorimeter wird von F. J. A. DECHERING[5] beschrieben. Das Licht einer Lampe (4 Volt) geht durch die zu untersuchende Lösung

[1] Analytic. Chemistry **23**, 258 (1951).

[2] Vgl. Zusammenstellung von S. E. Q. ASHLEY: Analyt. Chem. **21**, 70 (1949).

[3] J. J. LINGANE: Analytica Chimica Acta **2**, 584 (1948); Analytic. Chemistry **21**, 497 (1949); vgl. diese Z. **131**, 355, 356 (1950).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 1169 (1950).

[5] Chem. Weekbl. **45**, 521 (1949).

und dann direkt in eine Thermosäule, deren Strom mit einem Kippgalvanometer gemessen wird. Die Lichtstärke wird durch ein Diaphragma geregelt, Farbfilter werden nicht angewendet. Der Apparat wird täglich mit Standardlösungen geeicht. Er dient für Serienbestimmungen von Phosphat in Böden nach dem Molybdänblauverfahren. Die zu messende Lösung befindet sich in einem Trichterrohr, aus dem sie nach der Messung abgelassen wird. Mit dem Apparat können in einer Stunde 160 Phosphatbestimmungen durchgeführt werden. A. KURTENACKER.

Zur Analyse von flüssigen Mehrstoffgemischen mittels eines Differentialabsorptiometers (Colorimeters) schlägt W. M. ČULANOVSKIJ[1] für das sichtbare Gebiet ein gegenüber der ersten Veröffentlichung[2] etwas abgeändertes Verfahren vor, bei dem als Lichtfilter Farbgläser verwendet werden, die im langwelligen Gebiet voll durchlässig sind und eine scharfe Durchlässigkeitsgrenze gegen das kurzwellige Gebiet besitzen. Die sogenannten Selen-Rubingläser besitzen diese Eigenschaften. Durch Änderung der Zusammensetzung des färbenden Bestandteils und durch die Art der Bearbeitung des Glases kann die Durchlässigkeitsgrenze von etwa 4000 bis 7000 Å verändert werden. Bringt man im Differentialabsorptiometer zwischen die Lichtquelle und die beiden gegeneinandergeschalteten Photoelemente zwei Lichtfilter mit wenig verschiedener Durchlässigkeitsgrenze, dann reagiert das Amperemeter nur auf den Unterschied der Durchlässigkeit der beiden Filter. Die beiden Lichtfilter wirken also in dieser Anordnung so, wie in einem gewöhnlichen Photometer ein Lichtfilter mit einem schmalen Durchlässigkeitsband wirken würde. Durch Auswahl geeigneter Paare von Lichtfiltern kann die spektrale Empfindlichkeit des Geräts innerhalb der oben genannten Grenzen verändert werden. Bei der Analyse werden in beide Strahlengänge gleiche Küvetten mit gleichen Substanzen gebracht, also entweder beiderseits mit reinem Lösungsmittel oder beiderseits mit den Lösungen der reinen Komponenten oder des zu analysierenden Gemischs. ANTONI.

Eine neuartige Mikrowaage, welche eine Weiterentwicklung eines vom gleichen Verfasser schon früher konstruierten Modells bedeutet[3], beschreibt I. FEUER[4]. Für diese ist besonders charakteristisch eine elektromagnetische Schwingungsdämpfung sowie die durch radioaktive Strahlung bewirkte Festlegung des Ruhepunktes. Die α-Strahlen aussendende Substanz ist auf eine Metallscheibe aufgetragen, die sich im Abstand von 10 cm von der Endschneide des linken Balkens entfernt befindet und mittels eines Metallstabes an diesem befestigt ist. Die Strahlung trifft auf eine am Waagengehäuse befindliche Ionisationskammer. Der auf Borkarbidlagern ruhende Balken ist 20 cm lang; sein Schwerpunkt liegt so niedrig, daß eine Mehrbelastung von 1 mg die Spitze der Zunge um 0,7—1,6 mm verschiebt. Der durchschnittliche Wägefehler beträgt bei 20 g Belastung $\pm$ 1 μg. Der Stabreiter wiegt 1 mg, seine Verschiebung von Kerbe zu Kerbe des Reiterlineals entspricht je 0,05 mg Gewichtsveränderung. Die Schwingungsdauer beträgt 2—4 sec. Durch besonders zweckmäßige Ausrüstung des Gehäuses usw. wird eine gute Reproduzierbarkeit der Ablesungen gewährleistet. A. EICHLER.

Die Probierwaage nach F. W. THOMPSON[5] beschreibt W. M. THORNTON jr.[6]. Der Balken dieser Waage, welcher in Gitterform ausgeführt ist und bei der die Zunge nach oben zeigt, hat 50 Teilungen im Abstand von je 1,27 mm. Mit einem Reiter von

[1] Ž. anal. Chim. **6**, H. 1, 24 (1950) [Russisch].

[2] W. M. ČULANOVSKIJ, A. F. ADRIANOW und B. I. RUBINOWITSCH: Ž. anal. Chim. **4**, 345 (1949) [Russisch].

[3] I. FEUER: Analytic. Chemistry **20**, 1231 (1948).

[4] Mikrochemie **35**, 419 (1950).

[5] Diese Waagen stellt die *Heusser Instrument Mfg. Co., Salt Lake City, Utah*, her.

[6] Mikrochemie **35**, 431 (1950).

0,5 mg Gewicht entspricht jede Verschiebung um eine Teilung einer Gewichtsänderung um 0,01 mg. Die Betätigung der Waage erfolgt mittels zweier solcher Reiter, sieben größeren von 1—30 mg, welche mittels einer Speichenvorrichtung auf den rechten Waagebalken aufgelegt werden, und durch Auflegen von Gewichtsstücken auf die rechte Waagschale. Die Waagen werden für 2 oder 5 g Belastung gebaut. Die Prüfung der Reitereinrichtung zeigte, daß durch die Reiter ein Fehler von höchstens 1 μg verursacht wird. Nach 3 min Schwingungsdauer ist die Waage verläßlich im Gleichgewicht. Bei relativ hoher Temperatur des Wägezimmers sind die Ablesungen genau reproduzierbar. A. Eichler.

Über Manostaten auf dem Prinzip des Cartesianischen Tauchers berichtet R. Gilmont[1]. Die von dem Verfasser früher[2] entwickelten theoretischen Gleichungen für die Wirksamkeit dieser Art von Druckreglern werden durch die jetzt ausgeführten Versuche bestens bestätigt. In der vorliegenden Arbeit werden außerdem die verschiedenen Ausführungen der Manostaten an Hand von Abbildungen beschrieben und es wird auf ihre mannigfache Anwendbarkeit im Laboratorium und in der Industrie hingewiesen, wobei ihre Einfachheit, Genauigkeit und der niedrige Preis als besondere Vorzüge hervorgehoben werden. A. Kurtenacker.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Zur Bestimmung von Wasserstoff in anorganischen oder organischen Verbindungen beschreiben L. P. Pepkowitz und E. R. Proud[3] ein Verfahren, das auf der Diffusionsfähigkeit des gasförmig entwickelten Wasserstoffs durch metallisches Eisen bei 700° beruht. Etwa vorhandene andere Gase stören nicht. Bei der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von Natriumhydroxyd erhitzt man z. B. die Probe mit metallischem Natrium: $2\,Na + 2\,NaOH = 2\,Na_2O + H_2$. Aus anderen Materialien kann der Wasserstoff durch Erhitzen mit Magnesiumspänen freigesetzt werden. Man schließt die zu untersuchende Probe mit Natrium- oder Magnesiummetall in eine Eisenkapsel ein, die zunächst evakuiert, dann mit Heliumgas gefüllt und zugeschweißt wird. Die Kapsel kommt in ein mit CuO beschicktes Quarzrohr, das evakuiert wird. Die Kapsel wird dann elektrisch auf 700° C, das Kupferoxyd auf etwa 350° C erhitzt. Der aus der Kapsel diffundierende Wasserstoff wird durch das Kupferoxyd zu Wasserdampf verbrannt, dessen Menge sich aus der Druckzunahme ergibt. Das Verfahren soll auf 0,2% genaue Werte liefern. Wegen der Einzelheiten der Durchführung muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.
K. H. Lichtenberger.

Eine Modifikation des Apparates von Th. Zerewitinoff[4] zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs wird von M. Orchin und J. Wender[5] beschrieben. Die wesentlichen Änderungen betreffen das Anbringen der magnetischen Rührung *a* (Abb. 1) und des Neopren-Stopfens *c* für die Injektion von Flüssigkeit. Nachdem die Apparatur mit Stickstoff gefüllt wurde, bringt man die gewogene Probe in das Reaktionsgefäß *b*, fügt trockenes Pyridin zu, stellt den Rührer an und spritzt mit einer Injektionsspritze mit Nadel aus rostfreiem Stahl einen Überschuß einer Lösung

[1] Analytic. Chemistry **23**, 157 (1951).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 633 (1946); vgl. diese Z. **128**, 325 (1948).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1000 1949).
[4] Diese Z. **50**, 680 (1911); **68**, 321 (1926).
[5] Analytic. Chemistry **21**, 875 (1949).

von Methylmagnesiumjodid in n-Butyläther durch den Stopfen *c* in das Reaktionsgefäß. Versuche mit α-Naphthol ergaben 98% der theoretischen CH_4-Menge. Nach der Bestimmung ist der Apparat leicht wieder zu reinigen, indem man den Neoprenstopfen entfernt und Reaktionsgefäß und Injektionsspritze nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Äthanol und Aceton ausspült. Der Apparat kann mit geringen Änderungen auch für Versuche über die katalytische Hydrierung und Dehydrierung dienen. A. KURTENACKER.

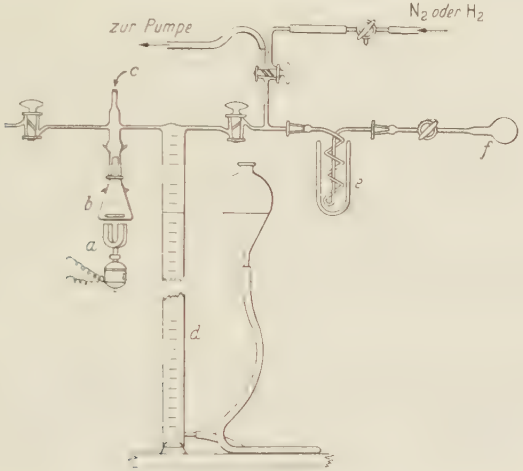

Abb. 1. Apparat zur Gasmessung und -sammlung nach ORCHIN und WENDER. *a* Magnetischer Rührer; *b* Reaktionsgefäß; *c* Neoprenstopfen; *d* Bürette; *e* Kühlfalle; *f* Sammelgefäß.

Die Bestimmung von Deuterium in Wasser kann nach M. ORCHIN, I. WENDER und R. A. FRIEDEL[1] so gestaltet werden, daß man das zu untersuchende Wasser mit überschüssigem GRIGNARD-Reagens gemäß der Gleichung

$$2\,CH_3MgJ + H_2O = 2\,CH_4 + MgO \cdot MgJ_2$$

zersetzt und den Gehalt des hierbei gebildeten Methans an Methyldeuterid CH_3D massenspektrometrisch bestimmt. Die vollständige Zersetzung des Wassers ist nicht nötig. Die bei dem Verfahren anzuwendende Apparatur und Technik wurde schon früher von M. ORCHIN und I. WENDER[2] beschrieben. Die angeführten Beleganalysen zeigen für 1,37, 2,73, 4,71 und 14,53 Mol% D in der angewandten Analysensubstanz die massenspektrometrisch bestimmten Werte 1,32, 2,70, 4,75 und 14,63. Die Analysensubstanz bestand aus Gemischen von destilliertem Wasser und 99,87%igem Deuteriumoxyd. Staub, indifferente Verunreinigungen, dann Luft oder Stickstoff haben keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Der großen Genauigkeit wegen kann die Methode auch auf kleine Wassermengen (10—20 mg) angewendet werden. Den Deuteriumgehalt von Kohlenwasserstoffen hohen Molekulargewichts bestimmt man, indem man die Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxyd, Wasser und Deuteriumoxyd verbrennt und dieses wie beschrieben ermittelt. R. LANG.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1072 (1949).

[2] Siehe oben.

Zur Bestimmung von Krypton in kleinen Konzentrationen verfährt V. G. Fastovsky[1] wie folgt: Eine Gasprobe des armen Konzentrates aus der Blase der Kryptonkolonne wird durch Reaktion mit Wasserstoff vom Sauerstoff befreit, in einem Gasometer aufgefangen und von Beimengungen wie Wasserstoff, restlichen Sauerstoff, Kohlenwasserstoffen, Kohlendioxyd und Stickstoff in einer periodisch wirkenden Anlage gereinigt. Der Argon-Kryptongehalt wird durch Messung des gesättigten Dampfes des Gemisches bei Temperaturen von flüssigem Sauerstoff oder durch Messung der Dichte des Gemisches mit einer Gaswaage ermittelt.

A. Trofimow.

Zur Rückgewinnung des Uranylacetats aus den bei der Lithium- und Natriumbestimmung als Alkalizinkuranylacetat anfallenden Niederschlägen löst E. Bonnier[2] die gesammelten Niederschläge in verdünnter Salzsäure, dampft in einer Porzellanschale zur Trockene und entfernt die Hauptmenge des Zinks durch Sublimation bei etwa 600° als Chlorid. Der braune Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und das Uran durch doppelte Fällung mit Ammoniak abgetrennt. Es folgt eine doppelte Ammoniakfällung aus essigsaurer Lösung, um die letzten Reste von Zink und NO_3'-Ion zu entfernen. Nach erneutem Lösen in Essigsäure bringt man, zuletzt im Vakuum über Phosphorpentoxyd, zur Trockene und kontrolliert den Urangehalt durch eine gravimetrische Methode. Das Uranylacetat kann unmittelbar zur Regenerierung der Filtrate der Natriumbestimmung verwendet werden.

A. Eichler.

Über die Bestimmung von freien Alkalimetallen in Organosolen, insbesondere über die Bestimmung von Natrium in Ätherosolen berichtet F. J. Lauer[3]. Es wird ein Apparat angegeben, in welchem der Äther aus dem Natrium-Ätherosol durch Evakuieren verdampft wird. Aus dem zurückbleibenden kolloiden Natrium wird durch Zugabe von Wasser Wasserstoff frei gemacht, dessen Menge durch den Druckanstieg gemessen wird. Die Beziehung zwischen Wasserstoff- und Natriummenge ergibt sich aus einer mit bekannten Natriummengen aufgestellten Eichkurve. Die Analysenergebnisse sind bei Anwendung von 10—40 mg Na auf etwa $\pm$ 3,5% genau.

A. Kurtenacker.

Die Zusammensetzung des Kalium-Natriumsalzes der Hexanitrito-kobalt(III)-säure untersucht D. Bourdon[4]. Er gelangt zu den gleichen Ergebnissen, wie zahlreiche andere Autoren vor ihm. Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht nicht genau der Formel $K_2Na.\,Co(NO_2)_6 \cdot H_2O$, sondern ist allgemeiner mit $K_x[Na_y] \cdot Co(NO_2)_6 \cdot n\,H_2O$ anzusetzen, wobei $x<2$ und $y>1$ ist. Bei Fällung mit dem Reagens von E. Bilmann[5] ist $x \sim 1{,}9$ und $y \sim 1{,}1$, wogegen bei der mit dem Reagens nach B. Kramer und F. F. Tisdall[6] $x \sim 1{,}5$ und $y \sim 1{,}5$ wird. Die oxydimetrische Bestimmung der Nitritogruppen führt zu Resultaten, die bis 2 3% vom Mittelwert abweichen. Zur Bestimmung von Kalium empfiehlt sich die Aufnahme einer Eichkurve, die die Kaliummenge in Abhängigkeit von der zur Ermittlung der Nitritogruppen verbrauchten Maßlösung darstellt. Die Kurve ist praktisch eine Gerade. Sie ist bei Änderung der Fällungsbedingungen oder bei Wechsel des Fällungsreagenses neu anzulegen.

R. Lang.

---

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **15**, 1417 (1949) [Russisch].
[2] Bull. Soc. Chim. biol., Paris, **31**, 807 (1949).
[3] Kolloid-Z. **114**, 104 (1949).
[4] Chim. anal. **32**, 273 (1950).
[5] Diese Z. **39**, 284 (1900).
[6] J. of biol. Chem. **48**, 223 (1921); vgl. diese Z. **74**, 157 (1928).

Eine Modifikation der Hexanitritokobalt(III)-Methode zur absorptiometrischen Bestimmung von Kalium für Mengen im μg-Bereich beschreiben C. Kenyon, T. C. J. Ovenston und C. A. Parker[1]. Reagenzien: 1. Natrium-nitrito-kobalt (III)-Reagens. 12,5 g von reinem $Na_3Co(NO_2)_6$ löst man in 100 ml H_2O, fügt 100 ml 95%iges Äthanol zu, läßt über Nacht bei — 5° C stehen, zentrifugiert und filtriert die klare Lösung in ammoniakfreier Atmosphäre. Unmittelbar danach ist das Reagens zu verwenden. 2. α-Naphthylamin-Reagens. Man löst 1,25 g aus Petroläther umkrystallisiertes α-Naphthylamin in 1 l Äthanol und fügt 10 ml 10 n Salzsäure zu. 3. Waschflüssigkeit. Man mischt 9 Volumina Aceton mit 1 Volumen Wasser. 4. Natriumnitritlösung (für das Eichdiagramm). Man löst 1,339 g von reinem Natriumnitrit zum Liter und verdünnt 10 ml dieser Lösung auf 1 l. 10 ml der Endlösung enthalten 133,9 μg $NaNO_2$, die 25 μg K entsprechen. Dieses Zahlenverhältnis gründet sich auf das Molverhältnis 6 NO_2 : 1,977 K in dem Niederschlage.

Bestimmung: Die zu untersuchende Probe mit nicht mehr als 100 μg Kalium soll frei sein von Ammoniumsalzen und Schwermetallen, sie kann aber Na, Li, Mg und Ca in großem Überschuß enthalten. Man verdampft in einem 20 ml fassenden Quarztiegel zur Trocknis, löst den Rückstand in 0,5 ml Wasser, fügt 10 ml Fällungsreagens zu, läßt in einem luftdicht verschlossenen Gefäß (etwa einem leeren Exsiccator) 2 Std bei — 5° C stehen, filtriert dann in ammoniakfreier Atmosphäre durch einen Mikroporzellanfiltertiegel und wäscht 5mal sorgfältig mit je 5 ml der Waschflüssigkeit. Man bringt den Filtertiegel in den Quarztiegel zurück, übergießt mit 4 ml heißem Wasser, läßt 10 min am kochenden Wasserbad stehen, filtriert durch den Filtertiegel in ein 20 ml-Meßkölbchen, wäscht wiederholt mit heißem Wasser nach, kühlt das Fläschchen auf 20° C ab und füllt zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung pipettiert man in ein 25 ml-Meßkölbchen, das 5 ml Wasser enthält, fügt 10 ml des α-Naphthylamin-Reagenses zu, mischt und läßt 10 min im Dunkeln stehen. Dann stellt man bei zerstreutem Licht für 30 min in ein Wasserbad von 60°, kühlt auf 20° C ab, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion der Lösung. Die Extinktion einer Blindprobe von 0,5 ml Wasser, die der gleichen Prozedur zu unterwerfen ist, ist in Abzug zu bringen. Der Kaliumgehalt ist einer Eichkurve zu entnehmen, die man erhält, indem man steigende Mengen der Natriumnitritlösung mit α-Naphthylamin in der beschriebenen Weise reagieren läßt und die Extinktionen der Lösungen über einen Nitritbereich mißt, der 2,5 — 25 μg Kalium entspricht. Die Kaliummenge ist gegen die Extinktion aufzutragen. Die der Kurve entnommene und mit 4 multiplizierte Kaliummenge entspricht dem Kaliumgehalt der Probe. Der mittlere Fehler wurde bei Kaliummengen über 40 μg zu 1,2 μg und bei Mengen unter 40 μg zu 0,7 μg gefunden. R. Lang.

Zink. *Ein praktisch spezifischer Nachweis* ergibt sich nach W. E. Morrell[2] aus der Tatsache, daß Zink das einzige Metall ist, dessen *Ferrocyanid* sich in Lauge löst und aus der Lösung mit verdünnter Säure wieder ausfällt. Störungen können durch Blei, Zinn(II) und (in Gegenwart von Ammoniumsalz) durch Kupfer oder Kobalt verursacht werden. Blei wird mit NaCl bis auf einen unschädlichen Rest beseitigt, die störende Wirkung von Zinn wird vermieden, indem man keinen großen Überschuß an NaOH zum Lösen des Zinks verwendet. Bei Gegenwert von Kupfer oder Kobalt verjagt man NH_3 durch Erhitzen der alkalischen Lösung. Etwa anwesendes Cyanid soll vor Ausführung des Zinknachweises entfernt werden. Man säuert die unbekannte Lösung mit HCl an oder versetzt, wenn sie schon sauer ist, mit NaCl-Lösung. Zu dem Filtrat (oder Zentrifugat) gibt man so viel 3–6 n Natronlauge, bis das ausgefällte $Zn(OH)_2$ wenigstens teilweise gelöst ist (ein zu großer

[1] Analyst. (Lond.) **75**, 269 (1950).
[2] J. chem. Educat. **27**, 274 (1950).

NaOH-Überschuß ist zu vermeiden) und einen Überschuß von $K_4Fe(CN)_6$. Ein Niederschlag wird abfiltriert (oder zentrifugiert). Zu 5 Tropfen des Filtrats fügt man 5 ml 3 n Salzsäure und schüttelt. Ein weißer Niederschlag in Form einer Trübung zeigt Zn an. — Oxydationsmittel stören besonders durch Umwandlung von Ferro- in Ferricyanid. Sie sind immer durch stärkere — gewöhnlich gelbe — Färbung des alkalischen Filtrats zu erkennen und werden durch Zusatz von festem Na_2SO_3 zur Ausgangslösung reduziert. — Schwache, durch größere Mengen von Sn, weniger durch das vorher als Chlorid ausgefällte Pb verursachte Trübungen klären sich auf Zugabe von 1 ml 6 n Salzsäure. H. Mesech.

Zum Nachweis von Zink wird von J. T. Dobbins und J. H. Norman[1] eine verbesserte Ausführung der *Dithizonreaktion* beschrieben. Durch Eintauchen von gewöhnlichem Filtrierpapier in eine gesättigte Lösung von Dithizon in Aceton und Trocknen an der Luft stellt man das Reagenspapier her, das sich mindestens 8 Monate unverändert hält, während Dithizonlösung bekanntlich bald unbrauchbar wird. Man bringt einen Tropfen der alkalischen Lösung, die in der 3. Gruppe des qualitativen Analysenganges auf Zink zu prüfen ist, auf das Papier und läßt einsaugen. Falls Zink anwesend ist, entsteht ein purpurroter Fleck. Tritt nur Orangefärbung auf, so ist die Reaktion als negativ anzusehen. Man prüft innerhalb 1 min, da später Farbänderungen eintreten. 0,02 mg ml Zn sind noch zu erkennen. Die Reaktion ist innerhalb der in der alkalischen Lösung der 3. Gruppe befindlichen Metalle für Zink spezifisch. Von anderen Metallen geben Hg und Pb purpurblaue, Sn(II) rosa Färbung. A. Kurtenacker.

Die Trennung und volumetrische Bestimmung von Zink wurde von E. R. Caley, L. Gordon und G. A. Simmons jr.[2] in Analogie zu ihrer Methode der Magnesiumbestimmung[3] versucht. Die Fällung als Oxalat durch langsamen Zerfall von Äthyloxalat mit nachfolgender Titration des entstandenen Niederschlags mit Permanganatlösung muß ebenso wie die des Magnesiums in 85%iger Essigsäure durchgeführt werden. In 70%iger Essigsäure, die nach P. J. Elving und J. C. Lamkin[4] zur Zinkfällung mit Ammoniumoxalat dienen kann, erhält man hier ungenaue Resultate. Sulfat-Ion stört etwas, Eisen stört sehr. Cd, Cu, Pb, Ca, Mg, allgemein alle als Oxalat fällbaren Metalle dürfen nicht zugegen sein.

10—12 ml der neutralen, konzentrierten Lösung, die 0,5—50 mg Zink enthält, werden im 250 ml Becherglas mit 85 ml Eisessig, in dem 1 g Ammoniumacetat gelöst ist, versetzt. Dann fügt man 4 ml Äthyloxalat hinzu, rührt gut, erhitzt schnell auf 100° und behält diese Temperatur 1½ Std bei, wobei sich der Niederschlag absetzen kann. Sicherheitshalber kann man gegen Schluß noch 5 ml mit Ammoniumoxalat kaltgesättigter, 85%iger Essigsäure zusetzen. 5 min darnach wird der Niederschlag filtriert, gewaschen und aufgelöst, worauf man wie bei der oben erwähnten Magnesiumbestimmung mit Permanganat titriert. H. Zellner.

Für die amperometrische Titration von Zink und Indium mit Kaliumcyanoferrat(II) haben E. L. Nimer, R. E. Hamm und A. L. Lee[5] Methoden ausgearbeitet. Danach wird die Zinktitration in 1,7 m ammoniumacetathaltiger Lösung mit einem angelegten Potential von — 1,4 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode ausgeführt, die Indiumbestimmung in 0,1 m Kaliumchloridlösung mit einem Potential von — 0,75 V. Die zu titrierenden Lösungen enthalten außerdem Gelatine und befinden sich in geschlossenen Gefäßen, aus denen durch Stickstoff- oder Wasserstoffstrom

[1] J. chem. Educat. **27**, 604 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1060 (1950).
[3] L. Gordon und E. R. Caley, Analytic. Chemistry **20**, 560 (1948).
[4] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 194 (1944).
[5] Analytic. Chemistry **22**, 790 (1950).

Luftsauerstoff ferngehalten wird. Als Elektroden dienen die tropfende Quecksilberelektrode und die gesättigte Kalomelelektrode. Den gebildeten Niederschlägen schreiben die Verfasser die Formeln $Zn_2Fe(CN)_6$ und $In_4[Fe(CN)_6]_3$ zu. A. Eichler.

Cadmium. *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Cadmiums* verwenden V. Hovorka und Z. Holzbecher[1] die Fällung mit *Salicylaldehyd-thiosemicarbazon* als $Cd(C_8H_8ON_3S)_2$. Der bei 105—110° getrocknete Niederschlag enthält 22,44% Cd. — *Arbeitsvorschrift*: Die 25—75 ml betragende, 0,004—0,14 g Cadmium als Sulfat, Nitrat, Perchlorat oder Acetat enthaltende Lösung versetzt man für je 0,05 g Cadmium mit 45—50 ml einer frisch hergestellten 0,5%igen Lösung des umkrystallisierten Reagenses in 96%igem Alkohol und erhitzt zum Sieden. Unter dauerndem Rühren läßt man dann aus einer Bürette 10%ige Natriumacetatlösung zufließen, bis eine schwache Trübung auftritt. Dann unterbricht man die Natriumacetatzugabe bis die Trübung in einen gelben, krystallinen Niederschlag übergegangen ist. Man setzt nun weiter Natriumacetatlösung zu, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht; für je 0,05 g benötigt man etwa 20—30 ml Natriumacetatlösung. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad läßt man erkalten, filtriert durch einen engporigen Filtertiegel, dekantiert einmal mit etwa 10 ml Alkohol und zweimal mit je 20 ml kaltem Wasser. Den nun auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man mit 50—150 ml kaltem Wasser und endlich mit 5—10 ml Alkohol aus und trocknet bei 105—110°.

Chlorid, Fluorid, Citronensäure und Weinsäure verhindern die Fällung durch Komplexsalzbildung; Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} und Mg^{++} erhöhen die Resultate etwas, auch bei mehr als 0,1 g Cadmium fallen die Resultate etwas zu hoch aus. Wenn das Reagens zu der bereits mit Natriumacetat versetzten Cadmiumlösung gegeben wird, geht der ausfallende weiße amorphe Niederschlag, der wahrscheinlich aus basischem Salz besteht, nicht in die gelbe krystalline Form über. Die Höchstabweichung bei Gehalten bis 0,14 g Cadmium betrug bei 15 Beleganalysen + 0,6 mg Cadmium.

A. Eichler.

Für die Mikrobestimmung von Cadmium verwenden F. P. Dwyer und N. A. Gibson[2] *Triphenylmethylarsoniumjodid* als neues Reagens, das sich für Nephelometrie (1—100 μg/ml) und Mikrogravimetrie von rund 10 mg eignet. Die Genauigkeit beträgt im ersten Fall etwa 5%, im zweiten Fall 1%.

Nephelometrie. Von schwachen Cadmiumlösungen (1—8 μg/ml), wozu eine Standardlösung von 10 μg/ml parallel mitgemessen wird, werden 10 ml genommen, von stärkeren Lösungen (Standard 100 μg/ml) nimmt man nur 2 ml, vermischt mit 2 Tropfen als Schutzkolloid dienender 1%iger, allwöchentlich frisch bereiteter Gelatinelösung und setzt gleichzeitig zu Probe und Standard 5 ml Reagens zu, das durch Sättigen einer 0,5%igen Kaliumjodidlösung mit Triphenylmethylarsoniumjodid bereitet wird. Die entstehende Trübung wird sofort im Photoabsorptiometer mit Neutralfilter abgelesen. Bei stärkeren Lösungen erscheint nach 15 min ein Niederschlag; man liest vorher alle Minuten ab und nimmt das Mittel aus 6 gleichbleibenden Werten. Probe und mitverglichener Standard sollen möglichst denselben Gehalt aufweisen.

Gravimetrie. In 10 mg der Cadmiumprobe, die als Sulfat zu 50 ml gelöst und zum Sieden erhitzt wird, rührt man langsam 3 Äquivalente Reagens, zu 50 ml gelöst, ein. Man läßt 1 Std abkühlen und kühlt noch eine weitere halbe Stunde in fließendem Wasser. Der Niederschlag wird im Glasfiltertiegel mit 0,5%iger Kaliumjodidlösung gewaschen und bei 105—110° getrocknet. Zusammensetzung des Niederschlags $[(C_6H_5)_3CH_3As]_2CdJ_4$ entspricht 8,903% Cd. Bei Anwesenheit

[1] Coll. českoslov. chem. Commun. **15**, 275 (1950).

[2] Analyst **75**, 201 (1950).

größerer Mengen Zinkacetat müssen 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung zugesetzt werden, um quantitative Werte zu erzielen. Störungen durch Ag, Pb, Hg, Cu, Bi, Sb und As können durch vorheriges Kochen der sauren Lösung mit Eisendraht und Abfiltrieren leicht vermieden werden. H. Zellner.

Cadmium kann als Chlorid oder Sulfat nach J. Amiel und M. Nortz[1] auf Grund der Reaktion $4\,[Fe(CN)_6]K_3 + 5\,CdCl_2 + 4\,KJ \rightarrow [Fe(CN)_6]_4K_6Cd_5 + 10\,KCl + 2\,J_2$ *jodometrisch bestimmt* werden[2]. Der p_H-Wert der Lösung soll 1,0—1,6 betragen. Die besten Resultate erhält man mit Mengen entsprechend 0,2—0,3 g Cadmiumoxyd. Alkalisulfate stören, nicht aber Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Monokaliumdihydrogenphosphat, Natriumacetat, Bariumacetat, Kaliumfluorid. Kleine Mengen von Magnesium, Calcium, Barium, Blei und Quecksilber stören ebenfalls nicht. Die durch Eisen(III)-Ion verursachte Störung (Bildung von Berliner Blau) kann man durch Neutralisieren der Lösung bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages und darauffolgendem Zusatz eines Überschusses an Kaliumdifluorid (1—2 g) verhindern.

Ausführung: 50 ml einer neutralen Lösung von Cadmiumchlorid, entsprechend 0,2—0,3 g Cadmiumoxyd, versetzt man mit 2,5 ml 1 n Salzsäure, 10 ml 20%iger Kaliumchloridlösung und 10 ml n-Kaliumjodidlösung. Nach dem Mischen erwärmt man auf 30—32° und läßt tropfenweise, etwa im Verlaufe 1 min, unter dauerndem Umschwenken 20 ml 0,1 m Kaliumcyanoferrat(III)-Lösung (32,9 g/l) zufließen. Nach 7 min gibt man in einem Guß 100 ml dest. Wasser zu und titriert mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke. 1 ml der 0,1 n Thiosulfatlösung entsprechen 16,05 mg CdO. A. Eichler.

Die elektrometrische Titration von Cadmium im Bereich von 0,1—5 mg mit Natriumsulfid läßt sich bei Anwesenheit störender Metalle nach dem Verfahren von S. D. Silver, T. W. Kethely und H. A. Kriete[3] bis auf ± 1,55% genau durchführen. Die Verfasser benutzen an Stelle anderer bisher empfohlener Elektroden[4] die bimetallische Platin-Wolfram-Elektrode. Cadmiumsulfid wird mit Natriumalginat als Schutzkolloid in kolloider Verteilung gehalten, da Verunreinigung der Elektroden durch Ausscheidungen einen ungenauen Endpunkt ergeben würde. Die Änderung der EMK im Umschlagsbereich beträgt etwa 300 mV.

Für die Einstellung der als Maßflüssigkeit benutzten 0,01 n Na_2S-Lösung werden $CdCl_2$-Lösungen in 10%iger Schwefelsäure mit einem Gehalt von etwa 0,5 mg Cd/ml benutzt. Nach einem Zusatz von je 2 ml Schwefelsäure (1:1) neutralisiert man mit 10%iger Natronlauge gegen Bromphenolrot oder Bromkresolpurpur. Dann setzt man 10 ml Alginatlösung zu (100 g Ammoniumsulfat in 500 ml Wasser werden mit 500 ml einer 1%igen wäßrigen Natriumalginatlösung versetzt) und füllt mit Wasser auf 75 ml auf. Man führt die Elektroden ein, rührt 1 min, bis Ausgleich erreicht ist, und titriert tropfenweise mit der Natriumsulfidlösung. Bei Untersuchung unbekannter Proben verfährt man genau so wie bei der Titerstellung. In allen Fällen sind auch Blindproben mit cadmiumfreien Lösungen auszuführen. Wenn die Elektroden nicht mehr richtig ansprechen, werden sie mit feinem Sandpapier abgerieben und dann einige Minuten in ammoniakalische Wasserstoffperoxydlösung getaucht. — Die Na_2S-Lösung läßt sich durch Bedecken mit einer Ölschicht 5 Std lang vor Luftoxydation schützen, muß aber täglich frisch bereitet werden. H. Zellner.

[1] Bull. Soc. chim. France **1950**, 226.

[2] Vgl. die analoge Zinkbestimmungsmethode bei R. Lang, diese Z. **79**, 161 (1930).

[3] Analytica Chimica Acta **4**, 389 (1950).

[4] Vgl. W. Hiltner und W. Grundmann, Z. anorg. allgem. Chem. **218**, 1 (1934); Z. phys. Chem. A **168**, 291 (1934).

Einen Beitrag zur Bestimmung kleinster Cadmium-, Wismut-, Eisen-, Blei- und Zinn-Gehalte nach photometrischen Meßmethoden liefert G. Geuer[1]. Zur Messung der Farbreaktionen wurde das Pulfrich-Photometer mit der HQE-Lampe verwendet. Die Hg-Filter 436, 546 und 578 ermöglichen es, mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge zu arbeiten.

1. Die Bestimmung von *Cadmium* beruht auf der Bildung eines violettroten Komplexes mit Diphenylcarbazid[2] in alkoholischer Lösung. In einen 25 ml-Meßkolben gibt man 10 ml Alkohol und 1 ml 2%iger alkoholischer Diphenylcarbazid-Lösung. Man pipettiert 1 ml der neutralen Cadmiumacetat-Lösung zu und versetzt die hellviolette Lösung mit 2 Tropfen 0,2 n Natronlauge, worauf die Farbe nach Orange umschlagt und der p_H-Wert auf 7,8–8 ansteigt. Man läßt 15 min stehen und titriert mit 0,02 n Essigsäure vorsichtig zurück. Die maximale Farbtiefe wird bei p_H 6,8—7 (violettrot) erreicht. Der Meßkolben wird schließlich mit Alkohol zur Marke aufgefüllt und die Farbtiefe nach weiteren 10 min in 1 ml-Küvette gegen eine in gleicher Weise behandelte Blindprobe mit Hg-Filter 546 gemessen. Entsprechend den Cd-Gehalten entsteht proportionale Extinktion. Das Verfahren wurde an Cd-Mengen von 0,01—0,1 mg Cd erprobt.

2. Die Bestimmung von *Wismut* beruht auf der Farbreaktion mit Thioharnstoff[3]. In einem 25 ml-Meßkolben versetzt man die Wismutnitratlösung mit 1,25 ml konzentrierter Salpetersäure, fügt 2 g Thioharnstoff bei und füllt zur Marke auf. Der gelbe Farbkomplex ist tagelang haltbar. Man photometriert mit Hg-Filter 436. In dem gemessenen Bereich von 0,01—0,1 g Wismut gilt das Beersche Gesetz.

3. Zur Bestimmung von *Eisen* verwendet der Verfasser die Komplexe von Fe(III) mit Sulfosalicylsäure. Man mißt entweder den rotvioletten Komplex zwischen p_H 1,6 und 2,8 oder den gelben Komplex bei p_H 6,5. Im 1. Falle versetzt man die in einem 100 ml fassenden Meßkolben befindliche Eisenlösung von p_H 2,2 mit 5 ml 2 n NH_4Cl-Lösung, 5 ml 10%iger Sulfosalicylsäurelösung von p_H 2,0 und einigen Tropfen Hydroperoxydlösung und füllt auf 100 ml auf. Man mißt in der 5 ml-Küvette unter Verwendung von Hg-Filter 546 gegen reines Wasser. Im 2. Falle gibt man vor dem Auffüllen auf 100 ml noch 10 g Natriumacetat zu und mißt mit Hg-Filter 436. In beiden Fällen wird für 0,025—0,4 mg Fe auf 100 ml das Beersche Gesetz befolgt, jedoch hat die gelbe Lösung das stärkere Absorptionsvermögen. Die Absorptionsmaxima liegen bei 505 bzw. 430 mμ.

4. Die Bestimmung von *Blei* beruht auf der Messung der Lichtabsorption von Tetrabasenblau, das durch die Reaktion von Pb(IV) mit Tetramethyl-diparadiamido-diphenylmethan gebildet wird. 1–2 ml der neutralen Bleisalzlösung (p_H-Wert etwa 6,0) versetzt man im 25 ml-Meßkolben mit 3 Tropfen 10%igem Ammoniak, 2—3 Tropfen einer schwachen Hydroperoxydlösung und erwärmt, bis überschüssiges Hydroperoxyd zerstört und Ammoniak vertrieben ist. Man kühlt ab und fügt 10 ml Eisessig und 1 ml Reagens (1 g Salz + 15 ml Eisessig + 85 ml Wasser) zu. Nach neuerlicher Abkühlung füllt man mit Essigsäure zur Marke auf und mißt die entstandene Blaugrünfärbung gegen eine Blindprobe mit Hg-Filter 578.

5. Die Bestimmung von *Zinn* beruht auf der Reduktion von Kakothelin durch Zinn(II)-chlorid zum violetten Farbkörper, der durch Hydrazinsulfat beständig gemacht wird. In einem 25 ml-Meßkolben versetzt man die Zinn(II)-chloridlösung, deren Salzsäuregehalt 5—10 Vol% beträgt, mit 0,05 g Hydrazinsulfat und titriert mit 0,1%iger Kakothelinlösung bis zur violetten Farbsättigung.

[1] Angew. Chem. **61**, 99 (1949).
[2] Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. 1938.
[3] Mahr, C.: Diese Z. **94**, 161 (1933).

Man füllt zur Marke auf und mißt in der 5 ml-Küvette mit Hg-Filter 546 gegen reines Wasser. 25—300 μg Zinn zeigen eine dem BEERschen Gesetz entsprechende Absorption. R. LANG.

Quecksilber. *Zum spezifischen Nachweis von einwertigem Quecksilber* verwenden M. KURAŠ und E. RUŽIČKA[1] das Amidoxim der Isobuttersäure, dessen Darstellung aus Acetoncyanhydrin, Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Alkoholat beschrieben wird[2]. Mit Hg(I) gibt das Reagens eine weiße Trübung, die mit Ammoniak in einen braunen Niederschlag übergeht. Die Reaktion ist als Tüpfelprobe besonders empfindlich. Man bringt auf Tüpfelpapier (Schleicher-Schüll Nr. 5893) einen Tropfen der zu prüfenden Lösung und einen Tropfen der 2%igen Lösung des Reagenses in 50%igem Alkohol und hält dann in NH_3-Dämpfe. Es entsteht ein braunschwarzer Fleck. Erfassungsgrenze 0,2 [B] 0,04; Grenzkonzentration 1:2000 000. Chlor-Ion verhindert die Reaktion. Cu und Co stören, wenn sie gegenüber Hg(I) in mehr als der 15fachen Menge vorhanden sind. Hg(II) gibt nur einen weißen Niederschlag. A. KURTENACKER.

Eine volumetrische Bestimmung von Quecksilber(I)-salzen nach Art der VOLHARDschen Silberbestimmung geben F. BURRIEL-MARTI und F. LUCENA-CONDE[3] an. Sie verwenden eine an Mercurirhodanid gesättigte Kaliumrhodanidlösung, wobei unter Fällung der Mercuro-Ionen die Reaktion nach der Gleichung $2\ Hg_2^{\cdot\cdot} + [Hg(SCN)_4]'' \rightarrow Hg(SCN)_2 + Hg_2(SCN)_2$ verläuft, wenn die Konzentration von $[Hg(SCN)_4]''$ hoch und diejenige von $(SCN)'$ niedrig gehalten wird. Der Endpunkt wird vom Indicator Eisensulfat durch die Bildung von Eisenrhodanid angezeigt. Liegt eine Mischung von Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-salzen vor, so titriert man zunächst in gleicher Weise mit Rhodanid (Verbrauch a Formelgewichte $[Hg(SCN)_4]''$). Dann oxydiert man eine zweite Probe mit Permanganatlösung und titriert wieder mit dem Rhodanidreagens (Verbrauch b Formelgewichte $[Hg(SCN)_4]''$). Dann findet man Äquivalente $Hg_2(I) = b—a$ und $Hg(II) = 2\,a—b$.

Das Reagens bereitet man durch Sättigen einer 0,1 n Kaliumrhodanidlösung mit gefälltem Mercurirhodanid nach Vorschrift von I. M. KOLTHOFF und V. A. STENGER[4] und ermittelt Wirkungswert der Lösung mit einer Mercurolösung oder Mercurilösung von bekanntem Gehalt. Zur Quecksilber(I)-Bestimmung versetzt man 40 ml der Probelösung mit 5 ml 6 n Salpetersäure und 1 ml gesättigter Ferrisulfatlösung. Man titriert unter kräftigem Umschütteln sehr langsam, um Absorption zu vermeiden. Die anfänglich hellbraune Lösungsfarbe vertieft sich allmählich. Der Endpunkt ist auf 0,05 ml genau.

Zur Oxydation von Quecksilber(I)-salz säuert man 10 ml-Probe mit 5 ml konz. Schwefelsäure an, erhitzt auf etwa 50° und gibt aus der Bürette 0,2 n Permanganatlösung unter kräftigem Schütteln zu, bis nach gelbbrauner Färbung MnO_2 ausfällt. Man beseitigt den Niederschlag mit ein paar Tropfen 0,1 n Ferrosulfatlösung. Am Endpunkt schlägt die Lösungsfarbe nach rot um. Man kühlt, entfärbt mit ein paar Tropfen Ferrosulfatlösung, sodann titriert man nach beendigter Oxydation mit dem Rhodanidreagens wie oben. H. ZELLNER.

Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen beschreiben C. W. ZUEHLKE und A. E. BALLARD[5], wozu sie in Ergänzung zu früheren

[1] Coll. českoslov. chem. Commun. **15**, 147 (1950).
[2] Vgl. auch H. SCHIFF, Lieb. Ann. **321**, 370 (1902).
[3] Analytica Chimica Acta **4**, 344 (1950).
[4] Volumetric Analysis II, 340. Interscience Publishers N. Y. 1947.
[5] Analytic Chemistry **22**, 953 (1950).

Veröffentlichungen[1] eine Apparatur mit besonders entwickeltem Ultraviolettphotometer verwenden. Die auf Cadmiumsulfid als Trägersubstanz gesammelte Quecksilberprobe, wobei bis zu 0,02–0,6 μg in 500 ml-Lösung erfaßt werden können, verdampft man in einem besonderen Quarzgefäß mittels eines darüber geschobenen elektrischen Ofens. Im Licht einer UV-Lampe, die zuvor 10 min eingebrannt und deren Photometerstromkreis genau eingeregelt worden ist, mißt man den Betrag der Absorption bei Linie 2537 Å, nachdem man eine Eichung von 0—100% durch Verwendung geeigneter Widerstände mit bekannten Quecksilbermengen durchgeführt hat. H. Zellner.

Eine photonephelometrische Quecksilberbestimmung mit Antipyrinjodid-Reagens ist von S. I. Gusev[2] ausgearbeitet worden und beruht bei Verwendung von Antipyrin und KJ als Fällungsmittel in saurer Lösung auf der Bildung der schwerlöslichen Komplexverbindung $[C_{11}H_{12}ON_2H]_2[HgJ_4]$. In stark verdünnten wäßrigen Lösungen bildet sich eine beständige Trübung. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen $HgCl_2$-Lösungen mit 0,25—20 μg Hg in 1 ml. Die Reagenslösung enthält 3% KJ und 3% Antipyrin. Zur Bestimmung wird die eine Küvette des Photoelektronephelometers mit einem Gemisch von 10 ml Standardlösung, 4 ml Reagenslösung und 0,3 ml 2,0 n HCl gefüllt. Die zweite Küvette wird mit einer Lösung bestehend aus 10 ml destilliertem Wasser, 4 ml Reagenslösung und 0,3 ml 2,0 n HCl gefüllt. Danach wird der Galvanometerausschlag ermittelt. Die Abhängigkeit zwischen der Hg-Konzentration und der Galvanometeranzeige ist linear. Pb, Bi, Cu, Cd und Sb werden vor der Bestimmung des Quecksilbers mit dem Reagens von Thiele getrennt. Man versetzt 50 ml der zu untersuchenden Lösung mit 20 ml Arsenlösung (1 g As_2O_3 gelöst in 5 ml 1,0 n Natronlauge und verdünnt mit Wasser auf 1 l) und 25 ml Thiele-Lösung (20 g NaH_2PO_2 in 20 ml Wasser und 200 ml konz. HCl), filtriert den beim Erwärmen gebildeten Niederschlag von reduzierten As und Hg, wäscht 5mal mit 10%iger Salzsäure und behandelt mit 5 ml gesättigtem Bromwasser. Die Lösung wird mit Alkali neutralisiert und auf 50 ml verdünnt. Zur nephelometrischen Bestimmung verfährt man weiter wie oben angegeben. Die Empfindlichkeit der Bestimmung beträgt 0,4 μg Hg/ml-Lösung. Trofimow.

Zur Bestimmung von Gallium und Thallium(III) empfehlen Th. Moeller und A. J. Cohen[3] die spektralphotometrische Untersuchung der Chloroformlösungen ihrer Oxinate. *Galliumoxinat* wird bei $p_H \geqq 3{,}0$ aus der wäßrigen Phase mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Verfahren ist sehr empfindlich, aber nicht spezifisch, da viele Metalle, besonders auch Al, Fe, In usw., stören. Die Messung erfolgt bei 392,5 mμ. Nach Korrektion durch einen Blindwert liest man den Galliumgehalt aus einer Eichkurve ab. In Abwesenheit von störenden Ionen beträgt der absolute Fehler weniger als 1%, wenn man in einem Bereich von 0,4–1,8 mg Gallium/l Chloroform bleibt. — *Thallium(III)-oxinat* kann aus der wäßrigen Phase nicht quantitativ mit Chloroform extrahiert werden. Man muß den Niederschlag zunächst isolieren. Die mit Oxinlösung bei p_H 4–8 erhaltene Suspension wird 2 Std bei 20–30° digeriert und filtriert. Der Niederschlag wird mit 20 ml heißem Wasser gewaschen, bei 120° 1½—2 Std getrocknet und in Chloroform gelöst (etwa 1 mg/1 l Chloroform). Die Thalliumlösung muß bei rotem Licht bereitet und innerhalb von 4 Std bei 400—402 mμ gemessen werden. H. Mesech.

---

[1] Ballard, A. E., u. C. D. W. Thornton: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13**, 893 (1941).

[2] Ž. anal. Chim. **5**, 375 (1950) [Russisch].

[3] Analytic. Chemistry **22**, 686 (1950).

Zur Bestimmung sehr geringer Mengen Gallium neben viel Aluminium fällen Th. Moeller und A. J. Cohen[1] nach der Methode von E. Gastinger[2] aus Salzsäure-Acetonlösung mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin und photometrieren die Chloroformlösung des gelben Niederschlags bei 410 mμ. Der Niederschlag wird abfiltriert, bei 140° getrocknet und dann in Chloroform gelöst. Unmittelbar aus der Fällungsflüssigkeit läßt sich der Niederschlag in Gegenwart von Aluminium nur unvollständig mit Chloroform extrahieren, die Extraktion wäre nur aus Al-freien Galliumlösungen im p_H-Bereich von 4,75 bis 5,25 möglich. Die Gallium-5,7-dibrom-8-oxychinolin-Chloroformlösung zeigt mehrere Absorptionsmaxima, von denen das Maximum bei 410 mμ am stärksten ausgeprägt ist; bei dieser Wellenlänge stört das Reagens nicht, die Absorption gehorcht dem Beerschen Gesetz bis zur Konzentration von 1 mg Gallium/l herauf. Eisen stört und muß vor der Bestimmung entfernt werden. Die Methode wird besonders empfohlen für die Bestimmung von Gallium in Ton, Bauxit und anderen Aluminiumrohstoffen, in welchen es zu 10^{-2}—10^{-4}% enthalten ist. Das verwendete Chloroform enthielt — zur Haltbarmachung — 1% Alkohol. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Cer in Mischung mit seltenen Erden und anderen Elementen verwenden A. J. Freedman und D. N. Hume[3] eine photometrische Methode mit radiometrischer Korrektion. Zur photometrischen Bestimmung dient die Messung der Intensität der Gelbfärbung von Cer(IV)-Ion in schwefelsaurer Lösung. Um die Messung durchführen zu können, muß man das Cer von störenden Begleitelementen trennen, was sich besonders bei kleinen Cergehalten *quantitativ* nur mit Hilfe einer ganzen Anzahl von zeitraubenden Operationen bewerkstelligen läßt. Dagegen ist die Abtrennung *eines Teiles* des vorhandenen Cers leicht zu erreichen. Den Bruchteil des Cers, der auf diese Art isoliert wurde, bestimmen die Autoren, indem sie die Lösung der ursprünglichen Probe mit radioaktivem Cer Ce^{144} von bekannter Aktivität versetzen und die im abgetrennten Teil verbliebene Aktivität feststellen. Durch einfache Umrechnung erfährt man dann den Cergehalt der ursprünglichen Probe. Das Verfahren ist in 4 Std durchzuführen und ist unter den angewandten Bedingungen auf etwa 1,8% genau. Die Messung mit dem Geiger-Zählrohr konnte bis zur Reproduzierbarkeit von 0,5% verbessert werden. Wegen der Einzelheiten der Durchführung der Aktivitätsmessung und der Beschaffenheit der Zählrohre sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Spektralphotometrische Bestimmung: Als Ausgangssubstanz für die Eichlösung diente Cer(4)-ammoniumnitrat p. a. Es wurde 3mal mit NH_4OH gefällt und in H_2SO_4 gelöst. Das Cer wurde dann nach dem unten beschriebenen Verfahren als $Ce(JO_3)_4$ abgeschieden. Der zuletzt erhaltene $Ce(OH)_4$-Niederschlag wurde in 0,1 n H_2SO_4 gelöst. — Die zu untersuchende Cerlösung, deren Endkonzentration 0,27 mg% in einem 10 ml-Volumen nicht übersteigen soll, wird in einem Reagensglas mit 1 ml 20%iger $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung, 1 ml 10 n H_2SO_4 und 1 Tropfen 0,05 n $AgNO_3$-Lösung versetzt. Die Mischung wird auf 10 ml verdünnt, in kochendem Wasser etwa 10 min erhitzt, um den Persulfat-Überschuß zu zersetzen, gekühlt und die Extinktion bei 315 mμ gemessen. — *Cerabtrennung von anderen seltenen Erden:* 1—5 ml der Probelösung versetzt man mit einer bekannten Menge von trägerfreiem, aktivem Cer, 8 ml konzentrierter Salpetersäure, 10 Tropfen m $NaBrO_3$-Lösung und 20 ml 0,35 n HJO_3. Der $Ce(JO_3)_4$-Niederschlag wird eisgekühlt, zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und in 1 Tropfen konzentriertem HCl, 1 Tropfen 35%igem H_2O_2 und 8 ml konz. Salpetersäure gelöst. Die Fällung wird 2mal

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 316 (1950).
[2] Diese Z. **126**, 373 (1943).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 932 (1950).

wiederholt, die erhaltene salpetersaure Lösung mit Wasser verdünnt und mit konzentrierter Natronlauge oder mit NH_4OH neutralisiert. Um die Fällung von Percerihydroxyd zu vermeiden, ist das H_2O_2 durch Schütteln und Erhitzen der Lösung vor der Neutralisation zu zerstören. Der $Ce(OH)_4$-Niederschlag wird gewaschen, in verdünnter H_2SO_4 gelöst und erneut mit NH_4OH gefällt: Man wäscht wieder, löst in H_2SO_4 und verdünnt mit 0,1 n H_2SO_4 auf ein Volumen, das von der zu erwartenden Cerkonzentration und der verwendeten Aktivität abhängt. Aliquote Teile der Lösung werden zur Cerbestimmung und zur Messung der Aktivität verwendet. — *Zu große Thoriummengen* wirken sehr störend und müssen deshalb entfernt werden. Dazu setzt man der Ausgangslösung eine bekannte Menge trägerfreies aktives Cer, 8 ml konz. Salpetersäure, 1 Tropfen 35%iges H_2O_2 und 3 ml 3,5 n HJO_3 zu. Der Thoriumjodat-Niederschlag wird mit einer Mischung von HNO_3 und HJO_3 gewaschen und verworfen. Zum Filtrat und zur Waschflüssigkeit gibt man 2 ml 1 mol $NaBrO_3$- und 2 ml 0,35 n HJO_3-Lösung und behandelt die $Ce(JO_3)_4$-Fällung wie oben. — Um Cer von Eisen, Chromat und Vanadat zu trennen, versetzt man die Ausgangslösung mit 1 ml 30%iger Kaliumtartrat-Lösung und einer kleinen Menge verdünnter H_2SO_4, macht mit konzentrierter NH_4OH tropfenweise gerade alkalisch und gibt unter starkem Schütteln 1 Tropfen 35%iges H_2O_2 hinzu. Das Percerihydroxyd wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos und neutral ist. Man gibt je 1 Tropfen konz. Salzsäure, 1 Tropfen 35%iges H_2O_2 und 2 ml konz. Salpetersäure zum Niederschlag und setzt tropfenweise m $NaBrO_3$-Lösung unter starkem Schütteln hinzu, bis das Peroxyd zerstört und die Lösung klar ist. $Ce(JO_3)_4$ wird dann wie oben gefällt. MESECH.

Die seltenen Erden Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Thulium und Ytterbium lassen sich nach T. MOELLER und I. C. BRANTLEY[1] auf Grund der Eigenfärbung ihrer Lösungen mit ± 1% Genauigkeit bestimmen. Für Gadolinium und Erbium erhält man nur grob quantitative Resultate[2]. Lanthan, Cassiopeium sowie Scandium, Yttrium und Thorium absorbieren in dem Spektralbereich von 2200—10000 Å nicht. Für die Bestimmung von Cer wird ein oxydimetrisches Verfahren vorgezogen. Eine Übertragung der spektralphotometrischen Methode auf den Mikrobereich scheitert an der zu geringen Absorptionsintensität der Lösungen der seltenen Erden.

Die frisch geglühte, gewogene Oxydprobe (1—3 g) wird in Wasser aufgeschwemmt und in einem kleinen Überschuß von Salz- (oder Perchlor-)säure gelöst. Der Säureüberschuß wird durch Verdampfen zur Trockne entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dieses wieder verdampft. Diesen Rückstand löst man in einem geeigneten Volumen (etwa 100 ml). Die Extinktionen werden dann, wenn eine Mischung der seltenen Erden vorliegt, bei den in Tab. 1 zusammengefaßten Wellenlängen und Spaltbreiten ermittelt. Wenn nur ein einzelnes Element bestimmt werden soll, bedient man sich der hierfür empfohlenen Wellenlänge. Die Werte der beiden Tabellen gelten streng nur für das von den Verfassern verwendete Beckman-DU-Spektralphotometer. Wegen der Steilheit der Absorptionskurven in der Nähe der Maxima ist es, besonders bei Verwendung schlechter auflösender Instrumente, ratsam, in engster Nachbarschaft des fraglichen Absorptionsmaximums etwa 5 Ablesungen zu machen. Aus der so ermittelten Absorption des Maximums und dem charakteristischen K-Wert der Tab. 1 errechnet sich bei Benutzung einer 1-cm-Küvette: $(\log I_0/I)/K$ = Gramme des Ions der seltenen Erde. Wird die Absorption der zu bestimmenden seltenen Erde A durch die einer anderen B gestört, so subtrahiert man von der Extinktion A ein Korrekturglied. Dieses erhält man, wenn

[1] Analytic. Chemistry **22**, 433 (1950).

[2] C. I. Rodden, J. Research Nat, Bur. Standards **28**, 265 (1942).

man die Konzentration des störenden Ions mit dem Absorptionskoeffizienten K_B dieses Ions bei der fraglichen Wellenlänge multipliziert: $gA/l = [\log I_0/I - gB/l \times K_B]/K_A$. Die Werte für K_B sind der Tab. 2 zu entnehmen. In dem etwas schwierigeren Fall, wenn Europium und Samarium nebeneinander zu bestimmen sind, berechnet man zunächst die Menge des überwiegenden Elementes angenähert. Mit dieser Zahl korrigiert man die Menge des anderen Ions in der oben ausgeführten Weise. Die hierbei resultierende Konzentration verwendet man zur

Tabelle 1.

Salz	Wellenlänge A	Absorpt.-koeff. K	Spaltweite mm
$PrCl_3$	4445	0,0700	0,025
$NdCl_3$	5218	0,0300	0,013
$Nd(ClO_4)_3$	5218	0,0298	0,013
$SmCl_3$	4020	0,0210	0,044
$EuCl_3$	3939	0,0192	0,029
$GdCl_3$	2728	0,0149	0,205
$Er(ClO_4)_3$	3792	0,0239	0,030
$TmCl_3$	6825	0,0152	0,018
$Tm(ClO_4)_3$	6825	0,0147	0,018
$YbCl_3$	9750	0,0111	0,026
$Yb(ClO_4)_3$	9750	0,0113	0,026

Tabelle 2.

Salz	Wellenlänge	K	Störendes Ion	K des stör. Ions
$PrCl_3$	4445	0,0700	Sm^{+++}	0,0012
$NdCl_3$	5218	0,0300	Er^{+++}	0,00998
$SmCl_3$	4020	0,0210	Eu^{++}	0,0006
$EuCl_3$	3939	0,0192	Sm^{+++}	0,00101
$Tm(ClO_4)_3$	6825	0,0147	Nd^{+++}	0,00240
$Yb(ClO_4)_3$	9750	0,0113	Er^{+++}	0,00529

Verbesserung des ersten Wertes. — Die oben erwähnte Vertreibung überschüssiger Salzsäure ist notwendig, da ein Chloridüberschuß bei der Bestimmung der Yttriumerden (Erbium, Thulium, Ytterbium) stört. Bei Gegenwart von Erbium ist es erforderlich, die Salzsäure durch Perchlorsäure zu ersetzen. MESECH.

Die dreiwertigen seltenen Erden lassen sich als Komplexverbindung mit 5,7-Dichlor-8-Oxychinolin mittels Chloroform in bestimmten p_H-Gebieten, z. B. Neodym bei p_H 9,4, Erbium bei p_H 8,3, vollständig extrahieren, während man mit 8-Oxychinolin nur unvollständige Extraktionen erhält, wie TH. MOELLER und D. E. JACKSON[1] gefunden haben. Mit abnehmender Basicität der seltenen Erden wird die Extraktion begünstigt. Neodym läßt sich so spektrophotometrisch neben benachbarten seltenen Erden bei niedrigen Konzentrationen in Chloroform bestimmen. Überschneidungen der Absorptionsgebiete von Neodym und Erbium

[1] Analytic Chemistry **22**, 1393 (1950).

haben für deren Trennung nur untergeordnete Bedeutung. Von besonderer Wichtigkeit sind die Absorptionsbanden 5818 Å (neben 5740 und 5872 Å) bei Neodym und 5208 Å (neben 5245 Å) bei Erbium. Die Absorption in Chloroform ist kräftiger als in wäßrigen Lösungen; 10^{-4} molare Konzentrationen gehorchen dem Beerschen Gesetz.

Arbeitsweise zur Bestimmung von Neodym. Von den Neodym enthaltenden Gemischen seltener Erden stellt man 0,1 mol. wäßrige Chloridlösungen her. Man entnimmt solche Anteile, daß die optischen Dichten der endgültigen Chloroformauszüge 0,1—0,2 betragen. Diese verdünnt man auf 25 ml, behandelt mit einem 100%igen Überschuß von 5,7-Dichlor-8-oxychinolinlösung in 3 molarer Salzsäure und fällt mit 0,2 molarem wäßrigen Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumacetat. Wenn der Niederschlag eine beständige Gelbfärbung angenommen hat, steigert man den pH-Wert mit 15 molarem Ammoniak auf 9,5 und zieht die Suspensionen mit 100 ml-Mengen Chloroform aus. Im Spektrophotometer prüft man dann auf Neodym unter Auswertung der Absorptionsbande bei 5818 Å.

H. Zellner.

Kieselsäure. *Der Tüpfelnachweis durch Reduktion von Silicomolybdänsäure mittels Benzidin*[1] ergibt häufig positive Blindwerte, die E. van Dalen und G. de Vries[2] auf den Gebrauch SiO_2-haltiger Gefäße zurückführen. Eine weitere Störquelle, die Maskierung der SiO_2 durch F′, kann durch Zusatz von $BeCl_2$ unterbunden werden. In 0,05 ml sind nachzuweisen: In Abwesenheit von Fluor 0,3—0,5 μg, in Anwesenheit von 1 mg Fluor 1 μg, bei Aufschluß mit 10 Tropfen H_2SO_4 + 1 Tropfen NaF: 1—2 μg SiO_2.

Man überführt SiO_2 nötigenfalls in SiF_4. Dazu mischt man 1 Tropfen der Silicatlösung im Bleitiegel mit 10 Tropfen konz. H_2SO_4 und 1 Tropfen 4%iger NaF-Lösung, bedeckt den Tiegel mit einem Perspex- (oder gegebenenfalls mit einem anderen durchsichtigen oder weißen, SiO_2-freien Kunststoff-)plättchen, an dem 1 Wassertropfen hängt, und erhitzt 5 min im Dampfbad. Der Tropfen wird dann auf eine selbstgefertigte Tüpfelplatte aus Perspex übergeführt. Man versetzt ihn dort mit 1 Tropfen 15%iger $BeCl_2 \cdot 4\,H_2O$-Lösung (falls F′ zugegen ist), 1 Tropfen Eisessig und 1 Tropfen 15%iger Ammonmolybdatlösung in 0,5 n NH_4OH, rührt, bis sich die abgeschiedene Molybdänsäure wieder gelöst hat und gibt 1 Tropfen 0,2%ige Benzidinacetat-Lösung in 10%iger Essigsäure und festes Natriumacetat hinzu. Blaufärbung zeigt SiO_2 an. Bis zu 5 mg Borsäure stören nicht. Schwer reagierende Silicate sind mit ganz wenig NaOH aufzuschließen. Mesech.

Kleine Mengen Kieselsäure neben viel Fluorid bestimmt M. E. Bonnier[3] nach Destillation als Kieselfluorwasserstoffsäure aus einer etwa 500 ml fassenden Bleiretorte colorimetrisch als Silicomolybdat in Gegenwart von Borsäure[4]. Das Verfahren ist besonders gedacht für die Untersuchung von Schmelzflußelektrolyten bei der Aluminiumgewinnung und ähnlichen Zusammensetzungen. Die Retorte (Blase) besitzt einen abnehmbaren, mit Bolzen bei zwischengelegtem Bleiring als Dichtung festschraubbaren Oberteil (Helm), der einen mit Bleiplatte und Flanschen verschließbaren Stutzen und ein mit Öl gefülltes Rohr zur Einführung eines Thermometers trägt. Der Bleikühler wird ebenfalls mittels Flanschen und

[1] Feigl, F., u. P. Krumholz: Mikrochemie (Pregl-Festzeitschrift) **1929**, 82.

[2] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 235 (1950).

[3] Bull. Soc. chim. France **1950**, 365.

[4] Knudsen, H. W., C. Juday u. V. W. Meloche: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 270 (1940). — Charlot, G., u. D. Bézier: Méthodes modernes d'analyse quantitative. 2. Aufl., S. 576, 1949.

Bolzen am umgebogenen Retortenhals befestigt. Man destilliert aus schwefelsaurer Lösung bei 135°. Das stark saure, viel freie Fluorwasserstoffsäure enthaltende Destillat wird in einer Kunstharzflasche, wie sie zum Aufbewahren von Fluorwasserstoffsäure dient, und in welcher sich Ammoniak befindet, aufgefangen. Nach elektrolytischer Entfernung des Bleis aus dem Destillat neutralisiert man, bindet Fluor durch Zugabe von 2–3 g Borsäure und bestimmt Kieselsäure in bekannter Art colorimetrisch. A. Eichler.

Kieselsäurespuren von 100 µg und weniger lassen sich nach Mitteilung von J. Huré und Th. Ortis[1] in Gegenwart von etwas größeren Phosphat- und auch Arsenatmengen mit einer Genauigkeit von 2,5% bestimmen. Man extrahiert die wäßrige Lösung der Molybdatkomplexe mit Essigester bei p_H 1,0—1,4 und ermittelt die Kieselsäure in der wäßrigen Phase durch Extinktionsmessung bei 3700 Å. Man gibt zu der zu analysierenden Lösung 1 ml 0,3 mol Natriumfluoridlösung[2] (falls Reduktionsmittel zugegen sind, 1 ml 10%ige Persulfatlösung), 2,5 ml 2%ige Ammoniummolybdatlösung und 1 ml mol Aluminiumnitratlösung und stellt mit Salpetersäure auf p_H 1,2 ein (Messung mit Glaselektrode). Man erwärmt nun in einem Wasserbad 20 min auf 40°, läßt wieder abkühlen und extrahiert mit Essigester, bis dieser sich nicht mehr färbt. Den Extrakt wäscht man mit einigen Millilitern Pufferlösung (350 ml 0,2 mol KNO_3 + 150 ml 0,2 mol HNO_3 + 500 ml Wasser; p_H 1,6) und bringt das Volumen der wäßrigen Phase mit der Waschflüssigkeit und weiterer Pufferlösung auf 25 ml. Die Extinktion dieser Lösung wird gemessen und durch einen entsprechend gewonnenen Blindwert korrigiert. Enthält die Analysenlösung außer Kieselsäure entweder nur Phosphat oder nur Arsenat, kann der Phosphat- bzw. Arsenat-Gehalt durch Absorptionsmessung der Essigester-Phase ermittelt werden. H. Mesech.

Zur Abscheidung von Germanium und zu dessen Trennung von Vanadium, Eisen(III), Zirkonium, Thorium und Aluminium empfiehlt H. Holness[3] die Fällung *mit Tannin aus oxalsaurer Lösung*. Die Tanninfällung *aus schwefelsaurer Lösung*, welche G. R. Davies und Sir G. Morgan[4] als erste beschrieben haben, ergibt nach den Feststellungen des Verfassers auch bei Gegenwart reichlicher Mengen von Ammoniumsulfat einen schwer filtrierbaren Niederschlag mit nur unvollständiger Trennung von Eisen und anderen der genannten Elemente. Die Germanium-Fällung ist in 0,07 n oxalsaurer Lösung vollständig, während Zinn aus 0,09 n, Tantal aus 0,08 n und Titan aus 0,05 n saurer Lösung ausfällt. In der

Tannin-Fällungsgruppe $\overbrace{Sn—Ta—Ge—Ti—Nb}^{A}—V—\overbrace{Fe'''—Zr—Th—Al}^{B}$ steht das Germanium also zwischen Tantal und Titan.

25 ml einer Natriumgermanat-Lösung mit 0,0335 g und 0,0430 g Germaniumoxyd wurden mit Schwefelsäure eben angesäuert, mit 3 g Ammoniumoxalat versetzt, auf 200 ml verdünnt und zum Sieden erhitzt. Dann wurde unter Umrühren eine frisch bereitete Lösung von 1 g Tannin in etwa 15 ml Wasser zugegeben. Der grobflockig ausfallende Niederschlag wurde über Nacht absitzen gelassen, auf einem 11 cm-Filter gesammelt, mit 2%iger Ammoniumnitratlösung ausgewaschen und in einem Quarztiegel *naß* verascht. (Dies geschieht durch zeitweiliges Tränken mit konz. Salpetersäure unter sehr vorsichtigem Erhitzen über

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 834 (1949).

[2] Fluor-Ion überführt kolloide Kieselsäure in Silicofluorid, aus dem der folgende Zusatz von Aluminium-Ion Kieselsäure in einer mit Molybdat leicht reagierenden Form freimacht.

[3] Analytica Chimica Acta **2**, 254 (1948).

[4] Analyst **63**, 388 (1938).

ganz kleiner Flamme; andernfalls treten leicht Verluste ein infolge Bildung des unter 700° flüchtigen Germanium(II)-oxyds). Nach Verbrennen aller Kohle wurde bei etwa 1000° bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Als Beispiel einer *Fällung mit gleichzeitiger Trennung von Vanadium, Eisen(III) und Aluminium* sei folgende Versuchsanordnung angeführt: Eine Lösung von 0,25 g durch Kochen mit Ammoniumoxalat reduziertem Ammoniumvanadat wurde zu einer Lösung von je 1 g Eisen- und Aluminiumammoniumalaun in 100 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung gegeben. Hierzu kam eine Lösung von 0,0518 g Germanium(IV)-oxyd in gesättigter Ammoniumoxalatlösung, worauf zum Sieden erhitzt und mit einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Tannin in 15 ml Wasser sowie soviel Ammoniak versetzt wurde, daß eine Säurenormalität von 0,05 erreicht war. Der erhaltene Niederschlag wurde wie oben angegeben weiterbehandelt; er war rein weiß und wies ein Mindergewicht von 0,3 mg auf.

Da Germanium(IV)-oxyd bei 1025° schmilzt, haftet es oft fest im Tiegel; durch Kochen mit saurer Ammoniumoxalatlösung läßt es sich aber leicht herauslösen.

A. Eichler.

Blei. *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung* ist die Überführung *in Bleiwolframat*[1] nach Versuchen von Thérèse Dupuis[2] ungeeignet, da bei Zusatz des Fällungsmittels Natriumwolframat in konzentrierter Lösung sehr fest an den Glaswandungen haftende Niederschläge, bei Zusatz des Reagenses in verdünnter Lösung auch bei Gegenwart von Alkohol oder Aceton kolloidale Suspensionen entstehen. Die Versuche wurden im p_H-Bereich von 6—6,5 ausgeführt.

A. Eichler.

Die elektrolytische Bestimmung von Blei wird nach G. Norwitz[3] zweckmäßig aus $HClO_4$-haltiger Lösung durchgeführt. Man kann aus dieser Lösung 1 g Pb als Bleidioxyd festhaftend an einer Platinnetzelektrode abscheiden. Sn, Bi, As, Sb stören nicht. Zur Bleibestimmung *in Rohblei* löst man die Einwaage in einem Gemisch von 25 ml konz. Perchlorsäure, 25 ml konz. Salpetersäure und 25 ml Wasser, verdünnt auf 190 ml, fügt 1 ml $Cu(NO_3)_2$-Lösung (0,005 g Cu/ml) zu und elektrolysiert bei 70° unter Rühren mit 2 Amp. 1 Std lang. Nach dem üblichen Waschen taucht man die Elektrode in Alkohol, trocknet 30 min lang bei 120° und wägt nach dem Abkühlen. Zur Berechnung dient ein empyrischer Faktor (0,8611), den man aber am besten selbst mit bekannten Bleimengen bestimmt. Die Resultate sind auf Zehntausentel Gramm reproduzierbar. A. Kurtenacker.

Die volumetrische Bleibestimmung nach den Vorschriften der italienischen und USA-Pharmakopöe verglich Luisa Fiori[4]. Die Ergebnisse nach der ersteren (Oxalsäure-Methode) sind mit einer maximalen Abweichung von 0,4% genauer als die nach der zweiten (Bichromat-Methode) erhaltenen Werte. H. Freytag.

Titan und Molybdän, sowie Titan und Vanadin lassen sich nach Versuchen von A. Ríus-Miró und C. A. Díaz-Flores[5] nebeneinander potentiometrisch bestimmen[6]. Als Oxydationsmittel dienen Eisenalaun, Ammoniumvanadat und Titan(IV)-sulfat

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 663 (1949).

[2] Die Überführung in Bleiwolframat ist für die Wolframbestimmung von F. Bernoulli [Pogg. Ann. **111**, 573 (1860)], sowie von E. Carrière u. R. Berkem [Bull. soc. chim. France (4) **5**, 1907 (1937)] vorgeschlagen worden.

[3] Analyst (Lond.) **76**, 113 (1951).

[4] Ann. Chim. applicata **39**, 523 (1949).

[5] An. Soc. españ. Fisic. Quim. **46**, Ser. B., 289 (1950).

[6] Bezüglich Technik und Apparatur vgl. A. Ríus und I. Royo, An. Soc. españ. Fisic. Quim. **42**, 762 (1946). Reduzierende Teile organischen Materials, wie Schlauchverbindungen usw., wurden möglichst eliminiert.

in schwefelsaurer Lösung. Durch Reduktion mit Pb- bzw. Zn-Amalgam wurden Ti, Mo und V in ihre untersten Wertigkeitsstufen übergeführt. Über die Bedingungen und Ergebnisse der mit positivem Erfolg durchgeführten Titrationen orientiert folgende Tabelle. Bei den Bestimmungen (5) und (7) wurden nur bei rascher Titration brauchbare Resultate erzielt.

Nr.	Bestimmung von	Oxydationsvorgang	Oxydationsmittel*	H_2SO_4-Gehalt der Ausgangslösung	Temperatur	Potential am Wendepunkt mV	Potential-Steigerung am Wendepunkt mV/0,1 ml	Fehler %
1	Ti	$Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$	$MeFe(SO_4)_2$	3 m	Zimmertemp.	160	275	— 0,1
2	,,	,,	,,	,,	90°	220	320	— 0,5
3	,,	,,	NH_4VO_3	,,	90°	40	26	0
3a	,,	,,	,,	3,5 m	90°	80	40	
4	Mo	$Mo^{III} \rightarrow Mo^{IV}$	,,	3 m	90°	25	80	+ 0,3
5	,,	$Mo^{III} \rightarrow Mo^{VI}$ $V^{III} \rightarrow V^{IV}$	,,	3 m	90°	500	150	— 0,5
6	Ti+Mo	$Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$; $Mo^{III} \rightarrow Mo^{IV}$	$MeFe(SO_4)_2$	2,5 m	100°	80	70	+ 0,2
7	,,	$Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$; $Mo^{III} \rightarrow Mo^{VI}$	NH_4VO_3	2,5 m	90°	500	100	— 0,8
8	Ti+V	$V^{II} \rightarrow V^{III}$	$MeFe(SO_4)_2$	2,5 m	Zimmertemp.	—170	60	— 0,6
8a	,,	$Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$	,,	,,	90°	75	25	— 0,4
8b	,,	$V^{III} \rightarrow V^{IV}$	,,	,,	90°	290	80	+ 2,3
9	,,	$V^{II} \rightarrow V^{III}$	,,	,,	Zimmertemp.	—125	60	— 0,6
9a	,,	$Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$	NH_4VO_3	,,	90°	60	15	— 0,7
10	,,	$V^{II} \rightarrow V^{III}$	$Ti(SO_4)_2$	,,	Zimmertemp.	—150	60	

* Zusammensetzung d. Reagenslösungen (Oxydationsmittel): 0,108 m $MeFe(SO_4)_2$-Lösung; 0,05 m NH_4VO_3-Lösung; 0,0903 m $Ti(SO_4)_2$-Lösung. Die beiden ersten Lösungen waren 2 molar an Schwefelsäure. H. Mesech.

Die Thoriumtrennung von den Ceriterden z. B. im Monazitsand, bewerkstelligen B. R. Lakshmana Rao und Bh. S. V. Raghava Rao[1] durch Fällung des Thoriums mit *o-Chlorbenzoesäure* in nahezu neutraler Lösung. Man kommt sogar bei zehnfachem Überschuß von Cer mit einer einzigen Fällung aus, während sonst eine doppelte Fällung erforderlich ist. Das Verfahren liefert übereinstimmende Werte mit der Bestimmung mittels m-Nitrobenzoesäure nach A. C. Neish[2]. U, Ni, Co, Al und Pb in mäßigen Mengen stören nicht, dagegen stören Cu, Ti, Fe und Ce(IV). Man behandelt die Einwaage von Monazitsand mit der 3—4fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 4 Std lang bei 200—250° und zieht mit eiskaltem Wasser aus, wobei kleine Mengen von Kieselsäure, Titan- und Zirkonoxyd ungelöst

[1] J. Indian Chem. Soc. **27**, 457 (1950).

[2] Chem. News, **90**, 196 (1904); vgl. Fresenius-Jander, Handb. d. analyt. Chem., Teil III, Bd. IVb, S. 416 (Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950).

bleiben. Aus der Lösung scheidet man mit Oxalsäure in doppelter Fällung Thorium und seltene Erden ab. Den letzterzeugten Niederschlag, der frei von Phosphorsäure ist, löst man in rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockene, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, neutralisiert tropfenweise mit Ammoniak gegen Kongorot, verdünnt auf 100 ml und kocht. Unter ständigem Umrühren gibt man eine Lösung von 0,75 g o-Chlorbenzoesäure in 75 ml siedendem Wasser zu, kocht 3 min weiter, läßt 30 min lang absitzen, filtriert den weißen, flockigen Niederschlag ab, wäscht zuerst mit 0,05%iger Säurelösung und schließlich mit Wasser. Man verascht das Filter und wägt als ThO_2.

Als Fällungsreagens für die Thoriumtrennung von Ceriterden in Monazitsand kann nach D. S. N. Murthy und Bh. S. V. Raghava Rao[1] auch *o- oder p-Aminobenzoesäure* dienen. Thorium fällt mit beiden Reagenzien quantitativ bei $p_H \geqq 4{,}2$, während die seltenen Erden bei p_H 4,8 ausfallen. Für die Trennung muß der p_H-Wert also auf p_H 4,2—4,4 eingestellt werden. Bei der Thoriumbestimmung mit der o-Verbindung stören Zr, Ti, Pb, Fe, Ce(IV), Al, Cu, Ni, Co, UO_2 und Mn, bei der Bestimmung mit der p-Verbindung Zr, Ce(IV), Ti, Cu und Al.

Die zu untersuchende Lösung (Aufbereitung von Monazitsand siehe oben) macht man eben sauer gegen Kongorot, verdünnt auf 10 ml, fügt 5 ml 5%ige Ammoniumacetatlösung hinzu, kocht und gibt unter ständigem Rühren 75 ml kochende 1%ige Reagenslösung zu. Man läßt weitere 3 min im Sieden, kühlt dann, filtriert und wäscht den Niederschlag mit 0,1%iger Lösung des Reagenses (für je 250 ml Waschlösung aus p-Säure setzt man 1 g Ammoniumacetat zu). Sind die seltenen Erden in 4mal größerer Menge gegenüber dem Thorium vorhanden, so löst man den Niederschlag in heißer verdünnter Salpetersäure wieder auf, stellt mit verdünnter Ammoniak- und Ammoniumacetatlösung auf den alten p_H-Wert ein und wiederholt die Fällung. Nach Veraschen bestimmt man als ThO_2. H. Zellner.

Nach M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao[2] ist *Natriumnaphthionat* ein weiteres Fällungsreagens für die *Trennung des Thoriums von den Ceriterden*. Die Lösung soll dabei gegen Kongorot eben sauer reagieren. In stärker sauren Lösungen ist die Fällung des Thoriums unvollständig, bei p_H 3,2 beginnt Cerium mit auszufallen. In weniger sauren Lösungen ist der Niederschlag flockig und schließt beträchtliche Mengen Lösung ein, die schwer auszuwaschen sind. Das Verfahren ist noch anwendbar in Gegenwart der 16fachen Menge Ceriterden und bis zu einem Gehalt von 0,2 g Thoriumoxyd; es lassen sich damit noch 9 mg Thoriumoxyd mit befriedigender Genauigkeit bestimmen.

Zur *Bestimmung des Thoriums in Monazit* löst man die aus 30 g Probe nach dem Verfahren von H. S. Miner[3] erhaltenen, durch doppelte Oxalsäurefällung von Phosphorsäure befreiten Oxyde des Thoriums und der seltenen Erden in konzentrierter Salpetersäure, versetzt die Lösung zur Reduktion von Cerium(IV) zu Cerium(III) mit einigen ml Wasserstoffperoxyd, verdampft auf dem Wasserbad fast zur Trockene, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und verdünnt die Lösung auf 500 ml.

25 ml der Lösung macht man zur Thoriumbestimmung eben sauer gegen Kongorot, verdünnt auf 100 ml, erhitzt zum Sieden und gibt unter dauerndem Rühren langsam 100 ml kochende 10%ige Natriumnaphthionatlösung zu, wobei die Thoriumverbindung als roter krystalliner Niederschlag ausfällt. Man hält noch 5—10 min im Sieden, läßt abkühlen und filtriert durch ein dichtes 9 cm-Filter. Den Niederschlag wäscht man 3mal durch Dekantieren mit kaltem Wasser und 4—5mal

[1] J. Indian Chem. Soc. **27**, 459 (1950).

[2] Analyst **75**, 553 (1950).

[3] U. S. Bureau of Mines, Bulletin Nr. 212, S. 53 (1923).

auf dem Filter aus, verascht ohne zu trocknen, glüht und wägt als ThO_2. Im Filtrat können die Ceriterden mit Ammoniak abgeschieden werden.

Die Resultate stimmen mit den durch doppelte m-Nitrobenzoesäurefällung nach A. C. Neish[1] erhaltenen Werten bei 0,13 g Thoriumoxyd auf Zehntelmilligramme überein. A. Eichler.

Über die gravimetrische Bestimmung von Phosphorsäure durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat hat M. Frey[2] eingehende Untersuchungen angestellt. Danach gelangt man durch Wägung als Phosphormolybdänsäure $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ schnell zu sehr genauen Ergebnissen, wenn man folgende Arbeitsbedingungen einhält:

1. *Fällung bei Raumtemperatur.* Man löst 1 g der zu untersuchenden Probe in 25 ml 50%iger Salpetersäure, bringt im Meßkolben mit Wasser auf 250 ml, entnimmt davon 25 ml und versetzt mit 10 ml 25%iger Salpetersäure, so daß in 25 ml Lösung insgesamt 15 ml 25%iger Salpetersäure enthalten sind. Diese Bedingung gilt auch für auf anderem Wege erhaltene Lösungen. Nach Zusatz von 25 ml Ammoniumnitratlösung mit 340 g des Salzes im Liter fällt man unter mechanischem Rühren mit Ammoniummolybdatlösung, die im Liter 30 g des krystallisierten Salzes (4 Mol Wasser) enthält. 1 ml davon genügt zur Fällung von 1 mg Phorphorsäure-(anhydrid). Die zuzusetzende Menge Ammoniummolybdatlösung ergibt sich aus der Formel $\left[\frac{1}{2}\,(M + m) + 50\right]$ ml, worin M den maximalen, m den minimalen zu erwartenden Phosphorsäuregehalt bedeuten. Bei 60 mg P_2O_5 verwendet man im allgemeinen 80 ml. Die in einem 400 ml-Becherglas befindliche Lösung versetzt man unter Rühren mit einem einfachen Glasrührer von 200 U/min in einem Guß mit der Molybdatlösung, dekantiert nach 12 min langem Rühren in einen gewogenen Porzellanfiltertiegel und wäscht mit insgesamt 75 ml Waschflüssigkeit (100 g Ammoniumnitrat, 80 ml 25%ige Salpetersäure im Liter) aus.

2. *Fällung unter Erwärmen.* Unter möglichster Beschränkung der Salpetersäuremenge (3—15 ml 25%ige Säure zum Lösen) fällt man in Gegenwart von 25 ml Ammoniumnitratlösung mit einem großen Überschuß von Ammoniummolybdatlösung unter gelegentlichem Rühren von Hand oder mechanisch. Bei Erscheinen der weißen Fällung von Enneaphosphormolybdat gibt man in einem Guß 50 ml kalte konzentrierte Salpetersäure (D 1,38) zu und erwärmt unter schwachem Rühren innerhalb 3—4 min auf 80°. Danach kann man den Niederschlag wie unter 1. angegeben sofort filtrieren und auswaschen.

Salzsäure beeinflußt die Fällung um höchstens $\pm$ 0,2%, wenn beim Lösen auf 1 g Substanz nicht mehr als 20 ml rauchende Säure (D 1,19) verwendet wird, also $^1/_{10}$ davon bei der Fällung vorhanden ist.

Der Niederschlag im Filtertiegel wird 10 min auf 350° erhitzt; bei 220° sind 1½ Std erforderlich. Wenn man nach obigen Angaben arbeitet, erhält man mit dem theoretischen Faktor 0,03783 den wahren P_2O_5-Gehalt. Beim Erhitzen auf 550° nach Woy[3] entsteht eine schwarze Verbindung, die nach Auffassung des Verfassers etwa die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 23\,MoO_3 \cdot 1\,MoO_2$ hat, in welcher sich also ein kleiner Teil des Molybdäns in vierwertigem Zustand befindet. A. Eichler.

Für die colorimetrische Bestimmung von anorganisch gebundenem Phosphor in gefärbten Lösungen mit organischen Substanzen benutzten J. B. Martin und D. M. Doty[4] eine Modifikation der *Isobutylalkohol-Methode* von I. Berenblum und

[1] Chem. News **90**, 196 (1904).
[2] Bull. Soc. chim. France **1950**, 685.
[3] Chem. Ztg. **21**, 441 (1897).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 965 (1949).

E. Chain[1], die schon von W. A. Pons und J. D. Guthrie[2] weiter entwickelt wurde. Durch Abkürzung der Einwirkungszeit von Mineralsäuren vermeiden die Verfasser die Hydrolyse leicht hydrolysierbarer phosphorhaltiger Verbindungen und durch Zusatz von Silicowolframat die durch Proteine verursachte Störung.

Reagenzien: *Silicowolframatlösung.* Man löst 5,7 g Natriumsilicat. 9 Hydrat und 79,4 g Natriumwolframat. 2 Hydrat in ungefähr 500 ml Wasser, fügt 15 ml konzentrierte Schwefelsäure zu, kocht 5 Std, kühlt und verdünnt mit Wasser zu 1 l.

Molybdatreagens. Man löst 50 g Ammoniummolybdat in 400 ml 10 n Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 l.

Zinn(II)-chloridlösung. Zur Bereitung einer Stammlösung löst man 10 g $SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$ in 25 ml konzentrierter Salzsäure. 1 ml dieser Lösung wird für den Gebrauch mit ungefähr n Schwefelsäure auf 200 ml verdünnt.

Alkoholische Schwefelsäurelösung. 20 ml konzentrierte Schwefelsäure werden in 980 ml 99,5%igem Äthylalkohol gelöst. Verdünnterer Alkohol kann Instabilität der Molybdänblaufärbung verursachen.

Ausführung der Bestimmung: Ein aliquoter, 20—80 μg Phosphor enthaltender Teil der zu untersuchenden Lösung wird mit Wasser auf 15 ml verdünnt und mit 25 ml einer Mischung gleicher Raumteile von Isobutylalkohol und thiophenfreiem Benzol versetzt. Nach Zugabe von 5 ml Silicowolframatlösung gibt man 5 ml Molybdänreagens zu, verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt 15 sec. Nach Trennung der Phasen bringt man 10 ml der organischen Lösung in ein 50 ml-Meßkölbchen und wäscht die Pipette mit Äthylalkohol-Schwefelsäure aus. Mit der gleichen Alkohol-Schwefelsäuremischung verdünnt man auf etwa 45 ml, setzt 1 ml verdünnte Zinn(II)-chloridlösung zu, bringt mit Alkohol-Schwefelsäure auf Volumen und mischt. Man photometriert gegen eine mit den gleichen Reagenzien hergestellte Blindlösung in 2 cm-Küvetten im Wellenlängenbereich von 625—725 mμ und entnimmt den Phosphorgehalt einer Eichkurve. A. Eichler.

Die Fällung von Benzidinsulfat ist in Anwesenheit von Chlor-Ionen unvollständig. R. B. Fischer und R. S. Sprague[3] schließen aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Niederschlagsteilchen, daß die störende Wirkung der Chlor-Ionen nicht auf erhöhte Löslichkeit des Benzidinsulfates, sondern auf oberflächliche Adsorption der Chlor-Ionen zurückzuführen ist. Mit steigender Chlor-Ionenkonzentration werden nämlich die Benzidinsulfatkrystalle immer unvollkommener ausgebildet, während man bei erhöhter Löslichkeit eine bessere Ausbildung der Krystalle erwarten sollte. A. Kurtenacker.

Die Leitfähigkeitstitration kleiner Mengen Sulfat mit Benzidinchloridlösung gelingt nach R. B. Fischer und Wei Kuan Chen[4] in einer Lösung, die 30% Alkohol enthält. In wäßriger Lösung muß man nach jedem Reagenszusatz etwa 25 min warten, bis die Leitfähigkeit konstant wird, während in stärker alkoholischen Lösungen kolloide Niederschläge ausfallen und falsche Resultate erhalten werden. Der p_H-Wert der Lösungen kann zwischen 3 und 7 liegen, die Sulfatlösung kann 0,001 n bis 0,025 n sein. Phosphat-Ionen stören sehr, sie müssen vor der Bestimmung als $MgNH_4PO_4$ abgeschieden werden. Chlor-Ionen sind in kleiner Menge ohne Einfluß, in mehr als 120fachem Überschuß gegenüber den Sulfat-Ionen bewirken sie zu niedrige Resultate. Die Titration wird in einer üblichen Leitfähigkeitsapparatur mit

[1] Biochem. J. **32**, 295 (1938).
[2] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 184 (1946).
[3] Analytica Chimica Acta **5**, 98 (1951).
[4] Analytica Chimica Acta **5**, 102 (1951).

platinierten Platinelektroden im Thermostaten unter Rühren durchgeführt. Man arbeitet in einem Volumen von 100 ml mit Maßflüssigkeit von solcher Stärke, daß das Flüssigkeitsvolumen bis zum Äquivalenzpunkt um etwa 7% zunimmt. Vor dem Äquivalenzpunkt dauert es nach jedem Reagenszusatz 6—8 min, bis die Leitfähigkeit konstant ist, nach dem Äquivalenzpunkt genügt 1 min Wartezeit. Die beiden Leitfähigkeitsgeraden schließen einen Winkel von 120—140° ein.

A. Kurtenacker.

Selen und Tellur bestimmt G. Norwitz[1] auf elektrolytischem Wege durch Abscheidung als Kupferselenid bzw. -tellurid aus der salpetersauren Lösung, in der die Metalloide in 4wertigem Zustand enthalten sind. Die Niederschläge werden nach dem Trocknen und Wägen in heißer Salpetersäure gelöst und das Kupfer nach Oxydation der Metalloide durch Kaliumpermanganat zu Selensäure bzw. Tellursäure aus salpetersaurer Lösung elektrolytisch zurückbestimmt. Es können auf diesem Wege bis zu 0,25 g Selen und 0,017 g Tellur bestimmt werden.

Ausführungsbeispiele: Man löst je 0,5 g Kupfer in 15 ml 1 : 1 verdünnter Salpetersäure, gibt abgemessene Anteile von Lösungen von seleniger bzw. telluriger Säure in 1 : 8 verdünnter Salpetersäure zu und erhitzt die Lösung zur Verjagung von Stickoxyden einige Minuten zum Sieden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur verdünnt man auf 190 ml, setzt 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure zu und elektrolysiert für Selen unter Rühren 1,5 Std mit 2 Amp. pro 100 cm² unter Verwendung einer Platinnetzkathode und -drahtspiralanode.

Zur Abscheidung des Tellurs elektrolysiert man 1 Std mit 3,5 Amp., da sonst nicht alles Tellur niedergeschlagen wird. Die Kathode wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, 3 min bei 110° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Die Niederschläge werden durch Behandeln mit 20 ml 1 : 1 verdünnter heißer Salpetersäure von der Kathode gelöst, die Lösung wird mit 10 ml Wasser verdünnt und abkühlen gelassen. Dann setzt man 5%ige Kaliumpermanganatlösung zu, bis eine rötliche Färbung bestehen bleibt. Nach 5 min langem Erhitzen zum Sieden entfernt man den Permanganatüberschuß mit wenig 5%igem Wasserstoffperoxyd, beseitigt den Peroxydüberschuß durch weiteres Erhitzen, kühlt auf Raumtemperatur ab und verdünnt mit Wasser auf 190 ml. Nach Zusatz von 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure elektrolysiert man unter Rühren 1—1,5 Std mit einer Stromdichte von 2 Amp./100 cm².

Auf diese Weise kann auch das Kupfer in selen- und tellurhaltigem Gießereikupfer und in Kupfererzen bestimmt werden, wenn der Selengehalt der Lösung 0,045 g, der Tellurgehalt 0,15 g nicht überschreitet. A. Eichler.

Bei der Bestimmung von Selenaten ist es nach H. Bassett[2] weit einfacher und vorteilhafter, die Reduktion zu Selen mit konz. Salzsäure und schwefliger Säure in einer einzigen Operation statt wie üblich in zwei Gängen durchzuführen.

Auf 1 g festes Selenat oder 25 ml wäßrige Lösung nimmt man 25 bzw. 50 ml konzentrierte Salzsäure, die zuvor in der Kälte mit schwefliger Säure gesättigt wurde, worauf die Abscheidung von rotem Selen sofort beginnt. Nach 2stündigem Stehen erhitzt man auf der Heizplatte, um SO_2 und den größten Teil der Salzsäure abzutreiben und Selen in die graue Form umzuwandeln, verdünnt dann mit Wasser auf etwa 50 ml und erhält einige Zeit im Sieden um lösliche Stoffe aus Selen zu entfernen. Im Goochtiegel wäscht man mit Wasser chlorfrei, verdrängt dann das Wasser durch Alkohol, trocknet schließlich im Ofen bei 100—110° zum konstanten Gewicht. H. Zellner.

---

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **5**, 109 (1951).

[2] J. Chem. Soc. (Lond.) **1950**, 1191.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Sauerstoffspuren in Wasser untersuchen H. A. J. Pieters und W. J. Hanssen[1]. Die Verfasser benutzen das Prinzip von L. W. Winkler, indem sie das zu prüfende Wasser auf eine alkalische Suspension von Mangan(II)-hydroxyd einwirken lassen und die gebildeten höheren Manganoxyde mit Kaliumjodid und Säure umsetzen. Anstatt das entbundene Jod nach Winkler zu titrieren, bestimmen sie die Extinktion des Jodstärkekomplexes, wodurch sie eine höhere Empfindlichkeit und Genauigkeit erreichen. Gestützt auf frühere Untersuchungen von S. Baistrow, I. Francis und G. H. Wyatt[2] stellen die Autoren durch mehrere Versuchsreihen folgendes fest: Der Jodstärkekomplex hat ein Absorptionsmaximum bei 580 mμ. Von der Jodkonzentration $2{,}1 \times 10^{-6}$ n nach abwärts gibt Jod mit Stärke bei 20° C keine gefärbte Lösung mehr. Die Stabilität des Jodstärkekomplexes nimmt mit der Zeit und mit steigendem Kaliumsulfatgehalt der Lösung zu. Bei ein und derselben Temperatur erzielt man, wenn der K_2SO_4-Gehalt 3 g auf 100 ml, beträgt, nach 30 min Konstanz der Lichtabsorption. Veränderung der Schwefelsäurekonzentration zwischen 0,005 n und 0,08 n, der KJ-Konzentration zwischen 5—80 mg KJ auf 100 ml, der $MnSO_4$-Konzentration zwischen 0,15—0,6 g auf 100 ml und der Stärkelösung (10 g per l) von 3 ml aufwärts haben keinen Einfluß auf die Lichtabsorption des Jodstärke-Komplexes. Diese nimmt dagegen mit steigender Temperatur rasch ab. Unterhalb von 10° C ist der Temperatureffekt zu vernachlässigen.

Zur Sauerstoffbestimmung sind Eichkurven nötig, die die Extinktion als Funktion der Jodkonzentration für verschiedene Temperaturen darstellen. Nimmt man die Eichung mit dem Leifophotometer und der Natriumlampe vor, dann ist die Funktion linear, wogegen bei Eichung mit einem Spekker-Absorptiometer unter Benutzung des Ilford-Filters 606 und der 4 cm Küvetten keine lineare Abhängigkeit erhalten wird. Bei Wechsel des Stärkepräparates ist neuerliche Eichung nötig.

Ausführung: Eine Romijnsche Pipette (sie hat zu beiden Seiten des Bauches Absperrhähne und Volummarken) füllt man mit dem zu untersuchenden Wasser, läßt durch den oberen Pipettenhahn 0,2 ml KJ-Lösung (140 g KJ und 600 g NaOH im l enthaltend), durch den unteren Pipettenhahn 0,2 ml $MnSO_4$-Lösung (450 g $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ im l enthaltend) und nach 2 min 0,2 ml Schwefelsäure (1 + 1) zu. Nach jedem Zusatz wird gut gemischt. Der Pipetteninhalt wird in einen 100 ml fassenden Meßkolben abgelassen. Man fügt 25 ml K_2SO_4-Lösung (100 g K_2SO_4 im l enthaltend), 5 ml 0,0001 n Jodlösung und 5 ml Stärkelösung (1 g lösliche Kartoffelstärke in 100 ml Wasser enthaltend) zu und füllt zur Marke auf. Nach 30 min mißt man die Temperatur und die Lichtabsorption der Lösung mit der gleichen Apparatur wie bei der Eichung und liest aus dem Eichungsdiagramm die Jodkonzentration ab. Eine zweite gleich große Probe des zu untersuchenden Wassers, die Blindprobe, behandelt man in gleicher Weise, mit dem Unterschiede, daß die Reihenfolge der Reagenzien KJ — H_2SO_4 — $MnSO_4$ ist. Ist $c \cdot 10^{-5}$ n die gefundene Jodkonzentration der Probe, $c_o \cdot 10^{-5}$ diejenige der Blindprobe, v das Volumen der Pipette und 0,005 mg die durchschnittliche Korrektur für den O_2-Gehalt der Reagenzien, die für 1 l der Wasserprobe nötig wären, dann ist der Sauerstoffgehalt per l Wasser gleich $\frac{8\,(c-c_o)}{v}$ — 0,005 mg. Nach dieser Methode lassen sich 0,005–0,4 mg O_2/l genau bestimmen.

R. Lang.

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 705 (1948).

[2] Analyst **72**, 340 (1947).

Die Bestimmung von Bor in Magnesit und geschmolzener Magnesia führen W. M. Hazel und G. H. Ogilvie[1] in einem wenig Zeit beanspruchenden Verfahren durch. Verunreinigungen wie Eisen, Titan, Calcium werden aus der Lösung zusammen mit Magnesium mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Natronlauge niedergeschlagen und Bor wird im Filtrat nach dem Mannitverfahren titriert.

Man erhitzt 5 g Einwaage in einem 250 ml-Rundkolben am Rückflußkühler mit 35 ml Salzsäure (1 : 1) bis zur völligen Lösung, kühlt ab, versetzt tropfenweise mit so viel 10%iger Natronlauge, daß sich der anfängliche Niederschlag gerade noch löst und die Lösung ohne Indicatorzusatz annähernd Neutralität erreicht. Die Lösung wird in einem 500 ml-Meßkolben mit einer Lösung von 15 g Natriumhydroxyd und 2 g Natriumcarbonat in 50 ml Wasser vermischt und zur Marke aufgefüllt. 100 ml der abfiltrierten Lösung pipettiert man in einen Borosilicatbecher und stellt auf p_H 7,0 ein, indem man unter Zusatz von 4 Tropfen p-Nitrophenol-Indicator die alkalische Lösung mit Salzsäure 1 : 1 neutralisiert, bis nach öfterem wechselweisen Zusatz von 0,1 n Lauge bzw. 0,1 n Salzsäure der Indicatorumschlag von farblos auf Gelb auf 1 Tropfen genau erreicht ist. Man behandelt dann 1 Std bei 65°, filtriert in eine starkwandige Flasche, wäscht mit heißem Wasser gut nach, fügt 3 Tropfen Salzsäure 1 : 1 im Überschuß zu, erwärmt auf 70° unter vermindertem Druck, bis alles Gas aus der Lösung entfernt ist. Nach Kühlung spült man Stopfen und Wandung mit kohlensäurefreiem Wasser ab und neutralisiert wieder genau wie zuvor. Dann titriert man unter Zusatz von 1 ml Phenolphthalein und 1 g Mannit mit 0,1 n Natronlauge, bis nach öfter wiederholtem Zusatz von je 1 g Mannit die rötliche Endfarbe bestehen bleibt. Der Wert einer gleich behandelten Blindprobe muß abgezogen werden. J. Zellner.

Zur Bestimmung von Zinkoxyd in Zinkstaub verdampfen E. W. Balis, L. B. Bronk und H. A. Liebhafsky[2] das Metall im Vacuum an Kupfer und wägen das zurückbleibende Oxyd. Das Verfahren wurde schon in ähnlicher Weise von J. W. Price[3] zur Bestimmung des Zinks in seinen Legierungen und von W. H. Vernon, E. J. Akeroyd und E. G. Stroud[4] zur Bestimmung von Oxydschichten auf Zinkfolien angewandt und wird wie folgt ausgeführt:

0,200 g des Materials werden auf ein Kupferschiffchen gegeben, das aus einem längs durchgeschnittenen Stück Kupferrohr besteht. Nach Bedecken mit einem gleichartigen Deckel wickelt man das Ganze dicht in Kupferfolie (0,08 mm) und bringt in ein Pyrexglasrohr, das in einem Röhrenofen liegt. (Kupferschiffchen und -folie müssen vor ihrer Verwendung durch Glühen im Wasserstoffstrom von Oxyd befreit werden.) Man läßt etwa 10 min lang Wasserstoff durch den Apparat strömen, evakuiert möglichst vollständig, läßt wieder, bis zu 1 Std, Wasserstoff durchströmen und evakuiert wieder. Dann erhitzt man 30 min auf 450°, läßt erkalten und wägt das zurückgebliebene Zinkoxyd, nachdem man es auf ein Platinblech gepinselt hat, auf der Mikrowaage.

In analysenreinem Zinkstaub wurden auf diese Weise 1,16% — 1,35% Sauerstoff festgestellt. A. Eichler.

Für den Nachweis und die Bestimmung von Bleispuren in Zinkmaterialien bedient sich F. L. Hahn[5] der Tatsache, daß aus stark ammoniakalischen Lösungen mit wenig H_2S nur Blei, aber kein Zink gefällt wird. Die Empfindlichkeit

[1] Analytic. Chemistry **22**, 697 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1373 (1949).
[3] J. Soc. Chem. Ind. **45**, 283 (1945).
[4] J. Inst. Metals **45**, 301 (1939).
[5] Analytica. Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 453 (1950).

des Nachweises von Pb mit H_2S beträgt 2 μg Pb neben 100 mg Zn. 5—50 μg Pb können colorimetriert werden.

Nachweis: Zu 1 ml Zinklösung tropft man konzentrierte Ammoniaklösung, bis alles Hydroxyd wieder gelöst ist, und gibt noch 3 Tropfen hinzu. Dann versetzt man tropfenweise mit 1—2%iger H_2S-Lösung, bis die Färbung sich nicht mehr verstärkt. — *Bestimmung:* 1 ml Zinksalzlösung wird wie oben mit NH_4OH behandelt, auf 5 ml aufgefüllt und mit 3 Tropfen des H_2S-Wassers versetzt. Die Lösungen werden sofort nach dem Mischen und wieder nach 5 und 10 min unter Verwendung eines dunkelgrünen Filters colorimetriert und diese 3 Werte gemittelt. Statt als Sulfid kann Blei in der stark ammoniakalischen Zinklösung auch als Chromat nachgewiesen werden. Die Reaktion ist aber 10 mal weniger empfindlich als die Sulfidreaktion. MESECH.

Zur Bestimmung von Thallium in hochprozentigen Zink- und Cadmiumlaugen empfiehlt W. KILIAN[1] das jodometrische, auf der Gleichung $Tl^{3+} + 2\,J^- = Tl^+ + J_2$ beruhende Verfahren, das in reinen Thalliumlösungen und auch in solchen, die große Mengen Zn und Cd enthalten, genaue Resultate liefert. Die durch Eisen bewirkten Störungen werden mit Hilfe von Natriumfluorid beseitigt. Andere Metalle stören kaum. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von 1—50 mg Tl. Größere Tl-Mengen veranlassen Abscheidung von Thallium(I)-jodid, wodurch das Erkennen des Endpunktes erschwert wird. Die Bestimmung ist noch in Verdünnungen bis zu 0,0005 mg Tl/l herab anwendbar.

Ausführung: Die 5—50 mg Tl enthaltende Probe wird mit Schwefelsäure abgeraucht, bis die Säure fast ganz vertrieben ist; dann versetzt man in einem 1000-ml-ERLENMEYER-Kolben mit 15 ml Salzsäure (D 1, 19) und, falls Eisen vorhanden ist, mit 50 ml 4%iger NaF-Lösung. Nach dem Auffüllen auf etwa 500 ml gibt man Bromwasser in geringem Überschuß zu, entfernt den Überschuß mit 2%iger Phenollösung (3—5 ml Überschuß) und titriert nach Zusatz von 10 ml 1%iger KJ-Lösung (für weniger als 10 mg Tl genügen 5 ml KJ-Lösung) das freigewordene Jod mit Thiosulfatlösung, bis die Jodstärkefarbe bei langsamem Zusatz an Maßflüssigkeit nicht mehr verblaßt. Die Einwirkung der Laboratoriumsluft, direktes Sonnenlicht sowie Pausen während des Titrierens sind zu vermeiden. Die Titrationsdauer soll 3 min nicht überschreiten. A. KURTENACKER.

Über ein Bestimmungsverfahren für Schwefel in Zinkblenden und organischen Substanzen durch Aufschluß mit H_2O_2 berichten F. FEHÉR und E. HEUER[2]. Die Oxydation des Schwefels in Zinkblende erfolgt in oxalsaurer Lösung mit 30%igem Wasserstoffperoxyd. Die Oxalsäure verhindert die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Der Überschuß an Oxalsäure wird beim Kochen mit Wasserstoffperoxyd zerstört und stört daher die nachfolgende Bestimmung als Bariumsulfat nicht, die nach dem Verfahren von F. W. KÜSTER und A. THIEL[3] durchgeführt wird. Der Aufschluß erfolgt in einem 300 ml-ERLENMEYER-Kolben, auf welchen mittels Schliffverbindung ein Sicherheitsrohr aufgesetzt wird. Bei Pyrit ergibt die Methode zu niedrige Werte.

Arbeitsvorschrift: 0,25 g Zinkblende werden im Aufschlußkolben mit einer Mischung von 15 ml Perhydrol und 2 ml gesättigter Oxalsäurelösung versetzt und nach sofortigem Aufsetzen des mit 5%iger ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung gefüllten Sicherheitsrohres 5 min stehen gelassen. Nach Zusatz von einigen Tropfen Brom läßt man unter öfterem Umschütteln weitere 20—25 min

[1] Z. Erzbergbau **3**, 281 (1950).
[2] Angew. Chem. **62**, 162 (1950).
[3] Z. anorg. Chem. **19**, 100 (1899).

stehen, erwärmt auf dem Drahtnetz und vertreibt das Brom und die Hauptmenge des Peroxyds. Nach Verdünnen mit 50 ml siedendem Wasser filtriert man und wäscht erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser aus. Das Filtrat versetzt man, nachdem der Inhalt des Sicherheitsrohres zugefügt ist, mit 5 ml konz. Salzsäure, dann in der Wärme mit 15 ml 15%igem Ammoniak, verdünnt auf 350 ml und erhitzt zum Sieden. Nach langsam erfolgtem Zusatz von 50 ml siedender 10%iger Bariumchloridlösung fügt man 14 ml konz. Salzsäure zu und läßt absitzen. Die weitere Verarbeitung erfolgt in bekannter Weise. Die gefundenen Werte weichen bei 24% Schwefel um 0,00—0,11% vom Testwert ab.

Zur Oxydation des Schwefels in einigen *organischen Substanzen* mit 30%igem Wasserstoffperoxyd muß man die Lösung mit so viel überschüssiger Lauge versetzen, daß bis zum Ablauf der Oxydation alkalische Reaktion erhalten bleibt. Diese Feststellung deckt sich mit den Ergebnissen von Untersuchungen anderer Autoren. Nach R. Kitamura und Mitarbeitern[1] wird mit 0,3 3%igem Wasserstoffperoxyd der an ein Kohlenstoff- oder Stickstoffatom mit Doppelbindung gebundene Schwefel zu Sulfat oxydiert.

Ausführung: 0,1—0,25 g Substanz werden in 10 ml Wasser gelöst, mit 10 ml Perhydrol und einigen Plätzchen Natriumhydroxyd versetzt und dann etwa 20 min auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach Verdünnen auf etwa 300 ml säuert man mit Salzsäure an und fällt in der Hitze durch tropfenweisen Zusatz von 10%iger Bariumchloridlösung. Die Versuche ergaben bei Thioharnstoff und Allylthioharnstoff Übereinstimmung mit den theoretischen Werten auf 0,00 bis 0,09%. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Natrium in calcinierter Tonerde und in Aluminiumhydraten gibt H. Jackson[2] eine für Betriebszwecke geeignete und wenig kostspielige Methode bekannt, bei der das Muster mit Salzsäure in der Einschmelzröhre bei 200° aufgeschlossen und Natrium nach Abfiltrieren von ungelöst gebliebenen Aluminiumoxyd-Resten mit Zinkuranylacetatlösung bestimmt wird. Die erzielte Genauigkeit liegt bei ± 0,006%, bei einem Na_2O-Gehalt von 0,2—0,5%.

Die aus leichtschmelzbarem Borosilicat-Glas von niedrigem Natriumgehalt bestehende Einschmelzröhre mit 5 mm innerem Durchmesser und etwa 36 cm Länge wird höchstens zu zwei Drittel mit 1 g Tonerde oder 0,5—0,6 g Aluminiumtri- bzw. -monohydrat und 3,0 ml Salzsäure (D 1,16) gefüllt, nach dem Zuschmelzen gut durchgeschüttelt und in horizontaler Lage im Schießofen 1—2 Std auf 200° erhitzt. Zwischendurch nimmt man die in einer Stahlschutzröhre befindliche Röhre nach ½ Std aus dem Ofen, um durch kräftiges Umschütteln Kuchenbildung an der Wandung zu vermeiden. Nach beendetem Aufschluß läßt man die Röhre senkrecht stehend erkalten, öffnet und spült ihren Inhalt in einen mit Papierbrei beschichteten Sintertiegel, saugt von ungelösten Resten, die meistens natriumfrei sind, ab. Man verdampft zur Trockene, löst den Rückstand mit 1—2 ml Wasser und 5 Tropfen Essigsäure (1 : 1) und fällt Natrium in bekannter Art als Natriumzinkuranylacetat, das nach dem Trocknen gewogen wird. Zum Blindversuch benützt man 3 ml Salzsäure. J. Zellner.

Die Bestimmung der Alkalität und des Aluminiumgehaltes von Natriumaluminatlösungen kann nach E. Herrmann[3] mit einer für Betriebsanalysen ausreichenden Genauigkeit (etwa 1%) durch Titration gegen Tropäolin und

[1] J. pharmac. Soc. Japan **54**, 1, 11 (1934); **55**, 72 (1935); **57**, 29, 51, 54, 58, 142, 209, 253 (1937); **58**, 8, 86, 161, 238, 243, 246, 251 (1938); **59**, 33, 61, 72, 73 (1939); **61**, 17, 39 (1941).

[2] Analyst **75**, 414 (1950).

[3] Archiv za Kemiju **21**, 218 (1949).

Phenolphthalein erfolgen. Man verdünnt 10 ml Aluminatlauge im 100-ml-Meßkolben zur Marke und verwendet je 10 ml der verdünnten Lösung für die Titrationen. Man versetzt einmal 10 ml bei 40—50° mit 4—5 Tropfen 0,1%iger Tropäolinlösung und soviel n Salzsäure, daß deutliche Rotfärbung auftritt und Aluminiumhydroxyd vollständig gelöst ist. Dann fügt man n Natronlauge bis zur Gelbfärbung zu und titriert mit n Salzsäure bis zur Zwiebelorangefarbe zu Ende. Weitere 10 ml Lösung verdünnt man mit Wasser auf etwa 50 ml, versetzt mit 2—3 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung und titriert mit n Salzsäure bis eben zur Entfärbung. Der letzte Tropfen, der gerade die Entfärbung bewirkt, ist nicht mehr mitzurechnen. In carbonathaltiger Aluminatlauge ist in weiteren 10 ml nach $BaCl_2$-Zusatz mit n Salzsäure und Phenolphthalein zu titrieren, um den Na_2CO_3-Gehalt festzustellen.

A. Kurtenacker.

Zur colorimetrischen Eisenbestimmung im Quarz verwendet A. Gottlieb[1] die Reaktion mit o-Phenanthrolin. Man raucht 0,1—0,3 g des feinst zerkleinerten Quarzgutes mit 1 ml 35%iger Schwefelsäure und etwa 15 ml Flußsäure auf dem Sandbad zur Trockne ab und glüht schwach. Der Rückstand wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und nach Zusatz von 1—2 ml Salzsäure (1 : 1) auf 100 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden in einem zweiten 100 ml-Meßkolben nach Zusatz von 5 ml 5%iger Natriumsulfitlösung, 3 ml 1%iger o-Phenanthrolinlösung und 5 ml 0,1 m Acetatpuffer ($p_H = 4{,}9$) auf 100 ml aufgefüllt. Die Extinktion der entstandenen Eisen(II)-Phenanthrolinfärbung wird im Langeschen Colorimeter bei einer Schichtdicke von 15 ml und dem Blaufilter BG 5 bestimmt. Eine Eichkurve wird mittels $FeCl_3$-Lösungen hergestellt, die man zur Vermeidung von Hydrolyse mit 10 ml konzentrierter Salzsäure auf 1 l Lösung versetzt. Für den Eisengehalt der angewendeten Reagenzien müssen an den Extinktionswerten entsprechende Korrekturen angebracht werden. Eisenfreies destilliertes Wasser wird in einer Glasapparatur hergestellt. K. H. Lichtenberger.

Aluminium in Quarzit bestimmt H. Tamm[2] durch Fällung als Oxychinolat mit nachfolgender bromatometrischer Titration und erzielt damit schnellere und genauere Ergebnisse als mit dem gravimetrischen, acidimetrischen (Lithiummethode), polarographischen oder dem Differenzverfahren, die damit verglichen wurden.

Der nach Abrauchen von 1 g Quarzit mit 6 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 1 ml konz. Schwefelsäure nicht ganz zur Trockene gebrachte Rückstand wird mit 15 ml warmen Wasser gelöst, sodann neutralisiert und mit 1 ml 5%iger Lauge im Überschuß lackmusalkalisch gemacht. Nach Oxydation mit 0,1 ml Perhydrol werden Eisen und Titan ausgefällt. Das samt den Waschwässern 200 ml betragende Filtrat wird mit Salzsäure 1 : 1 eben angesäuert, mit 15 ml Oxinlösung (2,5 g Oxychinolin in 5 ml Eisessig gelöst, auf 100 ml verdünnt) versetzt und auf 60° erwärmt. Man gibt 30%ige Ammoniumacetatlösung bis zur bleibenden Fällung und dann 10 ml Überschuß zu. Der Niederschlag wird nach 10 min filtriert, mit 150 ml kaltem Wasser gewaschen, mit 75 ml Salzsäure 1 : 1 gelöst und mit Waschwasser bis auf 200 ml ergänzt. Ein passender aliquoter Teil der Lösung wird mit 0,1 n Bromid-Bromatlösung (2,7835 g $KBrO_3$ + 10 g KBr im Liter) nach 5 min langer Einwirkung bis zum goldgelben Umschlag von Indigocarmin titriert und mit 3 ml der Bromat-Bromidlösung im Überschuß versetzt. Das unverbrauchte Brom wird jodometrisch zurückbestimmt. 1 Al entspricht 3 Oxin oder 12 Brom.

H. Zellner.

---

[1] Mikrochemie (Wien) **35**, 320 (1950).

[2] Svensk. kem. Tidskr. **61**, 165 (1949).

Die Bestimmung des Gesamteisens in Silicaten und anderen nichtmetallischen Stoffen führt H. R. Shell[1] colorimetrisch mit o-Phenanthrolin in mit Hydroxylaminhydrochlorid reduzierter Lösung aus. Der Aufschluß erfolgt mit einer Mischung gleicher Teile von Natriumcarbonat und Natriumborat in einem dickwandigen Silbertiegel, da sich dieses Material am besten bewährt hat. Platin eignet sich wegen seiner Aufnahmefähigkeit für Eisen, das dann bei den späteren Schmelzen wieder teilweise abgegeben wird, nicht. Je nach dem Eisengehalt werden 0,1 bis 0,3 g der feinst pulverisierten Probe in einem Silbertiegel von 3 mm Wandstärke und 30—50 ml Inhalt mit 1 g Natriumcarbonat und 1 g Natriumborat (Penta- oder Dekahydrat) unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln aufgeschlossen. (Silber schmilzt bei 960,5°.) Die an die Wandung verteilte erkaltete Schmelze wird im Tiegel mit 25 ml 1 : 4 verdünnter Salzsäure auf der Heizplatte gelöst und die Lösung in einem 100 ml-Meßkolben auf Volumen gebracht. Einen aliquoten Teil der filtrierten Lösung — die Menge richtet sich nach dem Eisengehalt — versetzt man mit 2,5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung sowie 20 ml 0,1%iger wäßriger o-Phenanthrolinlösung und bringt unter Kontrolle mit Glaselektroden auf p_H 2,5—3,0. Die in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllte Lösung wird dann mit geeigneten Standardlösungen colorimetrisch verglichen oder spektrophotometrisch gemessen. Das Maximum der Absorption liegt bei 512 mμ; die Farbintensität der 6 Monate lang haltbaren Lösung gehorcht dem Beerschen Gesetz. Die Bestimmung ist in 15 min durchführbar und eignet sich besonders für Reihenuntersuchungen. A. Eichler.

Für die Bestimmung des zweiwertigen Eisens in Silicaten (Glas) gibt F. R. Harris[2] eine genaue Durchführungsvorschrift. Der verwendete Apparat (eine Verbesserung der von N. E. Densem[3] beschriebenen Vorrichtung) besteht aus einer mit Asbestfasern belegten Eisenschale, auf die ein Zylinder aus Kupferblech aufgesetzt ist, den ein Glastrichter bedeckt. Nahe am Boden besitzt der Kupferzylinder ein Einleitungsrohr für CO_2. Der auf die Asbestschicht aufgesetzte Platintiegel ist durch ein an einem Kupferdraht hängendes Kupferdach gegen Zurückfließen von Kondensat geschützt.

Bestimmung: Man gibt die Einwaage von 1—2 g fein zerriebenem Glas (man soll rasch im Achatmörser reiben) zu der gekühlten Zersetzungssäure, die aus 10 ml 40%iger Flußsäure, 30 ml Wasser und 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure besteht und die man vorher in der Zersetzungskammer im Platintiegel auskocht. Man erhitzt mit der Probe im CO_2-Strom bis zur vollständigen Zersetzung und spült dann den Tiegelinhalt rasch in Borsäurelösung, die ein gemessenes Volumen 0,02 n oder 0,01 n $KMnO_4$-Lösung enthält. Die Borsäurelösung wird bereitet, indem man 10 g Borsäure in 200 ml Wasser löst, die Lösung kocht, filtriert, nach Zusatz von 10 ml konzentrierter Schwefelsäure weitere 11 min kocht, noch heiß in einen 400-ml-Rundkolben bringt, mit etwas $NaHCO_3$ versetzt und im verschlossenen Kolben abkühlen läßt. Der Zusatz der Permanganatlösung erfolgt unmittelbar vor Verwendung der Lösung unter neuerlichem Zusatz von etwas $NaHCO_3$. Zu dem Gemisch an aufgeschlossener Probe und Borsäure-Permanganatlösung gibt man eine gemessene Menge 0,1 n Lösung von Mohrschem Salz zu und titriert schließlich mit 0,02 oder 0,01 n $KMnO_4$-Lösung bis zur Rosafärbung zurück. Die Rücktitration gibt besser übereinstimmende und richtigere Resultate als die direkte Titration. Eine Blindprobe ist durchzuführen, der Blindwert soll aber

[1] Analytic. Chemistry **22**, 326 (1950).

[2] Analyst (Lond.) **75**, 496 (1950).

[3] Glass Review **12**, 64 (1936); J. Soc. Glass. Techn. **20**, 303 T (1936); vgl. diese Z. **115**, 294 (1938/39).

0,2 ml 0,02 n $KMnO_4$-Lösung, entsprechend 0,0003 g Eisen(II), nicht wesentlich überschreiten. Dichromat oder Cer(IV)-sulfat als Oxydantien unter Zuhilfenahme von Redoxindicatoren ergaben keine brauchbaren Resultate. A. KURTENACKER.

Zur Bestimmung von Eisen und Titan in keramischen Materialien trennt man nach R. T. RUNNELS, M. G. UTTER und A. C. REED[1] zunächst Eisen, Titan, Zirkon und Vanadin von Aluminium und Phosphorsäure durch Fällung mit Cupferron, verglüht den Niederschlag zu den Oxyden und wägt. Nach Auflösung der Oxyde ermittelt man Eisen durch Titration mit Kaliumbichromat, Titan zusammen mit dem unbedeutenden Zirkon- und Vanadinanteil aus der Differenz. Die Eisenwerte fallen durchschnittlich etwas zu niedrig, die Titanwerte etwas zu hoch aus.

In 1,0 g der feingepulverten Probe wird SiO_2 wie üblich abgeschieden und bestimmt. Der Fluorierungs-Rückstand im Platintiegel wird mechanisch in das bei der SiO_2-Abscheidung erhaltene Filtrat übergeführt. Die NH_3-Gruppe wird gefällt und bis zum konstanten Gewicht geglüht. Der Glührückstand wird mit $KHSO_4$ geschmolzen und die Schmelze in 200—300 ml 10%iger H_2SO_4 gelöst. Nach Abkühlung auf 10° versetzt man mit $KMnO_4$-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung, stellt mit Filterpapier eine Suspension her und fällt mit etwa 7—10 ml frisch bereiteter klarer 6%iger Cupferronlösung. Man filtriert unter schwachem Saugen durch ein doppeltes Filter und wäscht 10—20mal mit kalter 10%iger Salzsäure, die etwas Reagens enthält, verglüht — möglichst in einem Platintiegel — langsam bei 1000° zum konstanten Gewicht. Die Oxyde schmelzt man in einem Porzellantiegel mit $KHSO_4$, löst in 10%iger Salzsäure, reduziert nahe bei Siedetemperatur mit 10%iger $SnCl_2$-Lösung und titriert nach dem Abkühlen mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und Diphenylaminnatriumsulfonat als Indicator. H. MESECH.

Schwefeldioxyd neben Schwefeltrioxyd in Austrittsgasen der Kontaktapparate bestimmt S. ATKIN[2] nach Absorption in glycerinhaltiger Natronlauge spektralphotometrisch mit Fuchsin-Formaldehydreagens[3]. — *Reagenslösung:* 1 l enthält 60 ml konz. H_2SO_4, 16 ml 3%ige alkoholische Lösung von basischem Fuchsin und 4 ml 40%iges Formaldehyd. — *Eichkurve:* Zu einer Mischung von 300 ml Wasser, 4 ml Fuchsinlösung und 2,5 ml konz. H_2SO_4 gibt man von 1—10 ml ansteigende Mengen einer $NaHSO_3$-Lösung, deren SO_2-Gehalt 0,1 mg/ml beträgt, füllt auf 500 ml auf, läßt unter gelegentlichem Umschütteln genau 30 min stehen und mißt die Extinktion bei 580 mμ. Als Bezugslösung dient das Reagens. — *Gasanalyse:* Man absorbiert das Gas in 15 ml 10%iger NaOH (Glyceringehalt 5%). Das Restgas, etwa 50—250 ml je nach SO_2-Gehalt, sammelt man in einer Gasbürette. Das Gasvolumen wird auf Normalbedingungen reduziert und der SO_2-Gehalt später unter Berücksichtigung der gefundenen SO_2-Menge berechnet. Man wäscht die NaOH-Lösung in einen wie oben beschickten 500 ml-Meßkolben und führt die Extinktionsmessung in der beschriebenen Weise aus. Der (meist positive) maximale Fehler beträgt 3%. Das Verfahren ist im Gegensatz zu der jodometrischen Methode von REICH auch in Gegenwart größerer SO_3-Mengen anwendbar. H. MESECH.

Über eine photocolorimetrische Kobaltbestimmung in *Eisen-Nickel-Erzen* unter Anwendung von Nitroso-R-Salz berichtet D. P. ŠČERBOV[4]. Bei der Bildung des Komplexes wird Co^{2+} durch Luftsauerstoff zu Co^{3+} oxydiert, welches drei

[1] J. Amer. ceram. Sci. **33**, 51 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 947 (1950).

[3] HALLER, P.: J. Soc. Chem. Ind. **38**, 52 T (1919). — GRANT, W. M.: Analytic. Chemistry **19**, 345 (1947).

[4] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **15**, 1399 (1949) [Russisch].

Moleküle Nitroso-R-Salz unter Bildung einer innerkomplexen Verbindung bindet. Nach dieser Methode können bis 0,5% Kobalt in Erzen mit einem Eisengehalt bis 70% und einem Nickelgehalt bis 5% ermittelt werden.

Man läßt auf 0,20 g Erz 30—60 min lang ein Gemisch von Salz- und Salpetersäure einwirken, fügt dann 5 ml H_2SO_4 (1 : 1) zu und dampft bis zur Entwicklung weißer Nebel ein. Das Salzgemisch wird durch Erwärmen in 10—15 ml Wasser gelöst. Man filtriert vom Rückstand ab, verdünnt das Filtrat in einem 100 ml-Meßkolben bis zur Marke, neutralisiert 20 ml Lösung mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, löst die Trübung durch Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 (1 : 1), versetzt mit 5 ml 50%iger Natriumacetatlösung und kocht 3—5 min bis zur vollständigen Abscheidung des Eisens. Danach gibt man 10 ml 0,1%iger Nitroso-R-Salzlösung zu, kocht 1 min bis zur Bildung des Komplexes, fügt 5 ml HNO_3 (1 : 1) hinzu, kocht nochmals 1—2 min bis zur Auflösung des Niederschlages und verdünnt nach Abkühlen auf 50 ml. Je nach der Intensität der gebildeten Färbung wird für die Photocolorimetrierung eine 10 mm- oder 40 mm-Küvette verwendet und die Extinktion unter Verwendung eines grünen Lichtfilters mit der maximalen Durchlässigkeit bei 520—550 mμ bestimmt. Die Auswertung der Analyse erfolgt nach einer Eichkurve. Bestimmungsdauer 15—20 min, Abweichung von der Rhodanidmethode 0,01% Co.

A. Trofimow.

Zum Nachweis geringer Mengen von Zink in Kobaltsalzen (Größenordnung: 50 : 1000000) benutzen E. A. Johnson und W. C. Johnson[1] die Löslichkeit von Zinkthiocyanat in Äther. Die kleine Menge Kobalt, welche mit in den Äther geht, wird in Kaliumkobalt(III)-cyanid übergeführt, das nun selbst als Reagens auf Zink dient, indem es mit Zink in saurer Lösung eine Fällung gibt.

Ausführung der Reaktion: Eine Lösung von 5 g Kobaltchlorid, -nitrat oder -sulfat in 20 ml Wasser wird mit 1 ml 5 n Salzsäure und 5 ml 7,5 m Ammoniumthiocyanatlösung versetzt und kräftig mit 15 ml Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung wird zur Trockene verdampft, der Rückstand vorsichtig mit 0,5 ml Salpetersäure (D 1,42) versetzt, die Lösung zur Trockene verdampft, mit 1 Tropfen 5 n Salzsäure und 4 ml Wasser aufgenommen, zum Sieden erhitzt und filtriert. Zum Filtrat gibt man tropfenweise 1,5 m Kaliumcyanidlösung, bis sich der entstehende Niederschlag eben wieder löst. Dann bläst man 5 min lang Luft durch die Lösung, gibt 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und läßt 1 Std stehen. Bei Gegenwart von 0,25 mg Zink entsteht noch eine Trübung.

A. Eichler.

Der Reduktionsgrad von Metall- und Halbleiterpulvern läßt sich nach F. Skaupy[2] durch Auflösen der Probe in Eisen(III)-chloridlösung und Titration des entstandenen zweiwertigen Eisens mit Permanganat ermitteln. Ein Wasserstoffgehalt des Metalles stört durch Erhöhung des Permanganatverbrauches erheblich. Wenn der Metallgehalt auf andere Art bestimmt werden kann, ergibt die Permanganat-Titration ein Maß für den Wasserstoffgehalt. Befriedigende Ergebnisse werden mit Aluminium, Bor, Eisen, Molybdän und Kupfer erhalten. Die Methode läßt sich unter anderem auch auf solche Pulver ausdehnen, deren Oxydationsstufe niedriger als die höchste durch Permanganat erreichbare ist.

0,1 g des Pulvers, bei Aluminium und Bor weniger, behandelt man mit einer konzentrierten Eisen(III)-chloridlösung (1 Teil $FeCl_3 \cdot aq$ + 1 Teil Wasser) auf dem Wasserbade etwa 15 min, bis alles gelöst ist. Nach Zusatz von 100 ml Schwefelsäure (1 : 4) verdünnt man mit ausgekochtem Wasser auf 200 ml und titriert mit 0,1 n Permanganatlösung. Man verwendet etwa die doppelte der theoretisch erforderlichen Eisen(III)-chloridmenge.

H. Mesech.

---

[1] Analyst **74**, 561 (1949).

[2] Z. anorg. Chem. **260**, 109 (1950).

Zur Sauerstoffbestimmung in Metalloxyden und sauerstoffhaltigen Metallsulfiden kann nach F. T. Eggertsen und R. M. Roberts[1] ein von H. v. Wartenberg[2] für ZnO angegebenes Verfahren verwendet werden, bei welchem die Substanz im Schwefeldampf auf höhere Temperatur erhitzt und das entstandene SO_2 jodometrisch bestimmt wird. Die Verfasser zeigen, daß das Verfahren sich außer für ZnO auch für die Oxyde von Mo, W und Ni eignet; dagegen ist es zur Untersuchung solcher Oxyde unbrauchbar, die mit Schwefel bei höherer Temperatur langsam oder unvollständig reagieren. Dazu gehören u. a. BeO, MgO, B_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2. In Gemischen mit diesen Oxyden versagt auch die Sauerstoffbestimmung in den Oxyden von Ni, Mo oder W.

Zur Ausführung der Bestimmung dient ein Quarzrohr von 1,2 cm innerer Weite. Reiner, trockener Stickstoff streicht zunächst über ein kleines Schiffchen, das mit 10—100 mg Schwefel gefüllt ist und auf 270—290° C erwärmt wird. Der mit Schwefeldampf beladene Gasstrom kommt dann in den auf 850° erhitzten Teil des Rohres, in welchem sich das Schiffchen mit der Probe befindet. Der Hauptteil des Schwefels kondensiert sich in dem folgenden kalten Teil der Röhre. Zur Absorption des Schwefeldioxyds dient Jodlösung von bekanntem Gehalt. Der unverbrauchte Jodrest wird schließlich mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Feuchtigkeit muß sorgfältig ausgeschaltet werden, da sonst H_2S entsteht, der ebenfalls Jod verbraucht. Kohlenstoff dürfte auch stören. Wegen der Einzelheiten in der Durchführung der Bestimmung sei auf die Originalarbeit verwiesen.

A. Kurtenacker.

Für die colorimetrische Molybdänbestimmung in Pflanzen empfehlen H. J. Evans, E. R. Purvis und F. E. Bear[3] an Stelle des trockenen Veraschens die Behandlung der Probe mit Salpetersäure und Perchlorsäure. Man digeriert 1—10 g Probe mit 1—20 μg Molybdän mit Salpetersäure-Perchlorsäure, verdampft zur Trockne, fügt 5 ml konzentrierte Salpetersäure und 1 ml 70%ige Perchlorsäure zum Rückstand, verdampft nochmals zur Trockne, gibt 1 ml Perhydrol zum Rückstand, dann 70 ml Wasser, kocht 1 min, versetzt mit 10 ml konzentrierter Salzsäure, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und bringt das Filtrat auf 100 ml. Man überträgt die Lösung hierauf in einen Scheidetrichter, versetzt mit 5 ml Ammoniumrhodanidlösung (Konzentration nicht angegeben), 1 ml 5 n $NaNO_3$-Lösung, 1 ml 10%iger $FeCl_3$-Lösung und 5 ml 10%iger $SnCl_2$-Lösung in Salzsäure (1+9), schüttelt mit genau 10 ml Äther aus, läßt die wäßrige Schicht ab und wiederholt das Ausschütteln, falls größere Mengen (mehr als 20 μg) Molybdän zugegen sind. Nach 10 min photometriert man die vereinigten ätherischen Auszüge bei 475 mμ. Die Resultate sind auf etwa 10% genau.

A. Kurtenacker.

Zur spektrophotometrischen Mikrobestimmung von Jod in pflanzlichem Material modifizierte F. G. Houston[4] das von W. G. Gross, L. K. Wood und J. S. McHague[5] angegebene Verfahren. Die durch Sauerstoffoxydation des Kaliumjodids eintretende Farbvertiefung konnte durch Herabsetzung der Jodidmenge auf ein Minimum beseitigt werden. Weitere Verbesserungen wurden durch Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure und durch Aufbewahrung der Lösung bis zur Messung in Eiswasser erzielt. Die Messungen werden an Lösungen vom p_H-Wert von etwa 2,5 bei 575 mμ in 1 cm-Küvetten ausgeführt.

---

[1] Analytic. Chemistry **22**, 924 (1950).
[2] Z. anorg. allg. Chem. **251**, 161 (1943).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1568 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 493 (1950).
[5] Analytic. Chemistry **20**, 900 (1948); vgl. d. Z. **130**, 89 (1949/50).

Arbeitsvorschrift: 1 g getrocknetes Material wird wie üblich mit 10 ml 10 m Chromsäurelösung und 50 ml konzentrierter Schwefelsäure verbrannt, die Lösung nach dem Erkalten mit 50 ml destilliertem Wasser, 5 ml 30%iger phosphoriger Säure sowie einigen Siedesteinchen versetzt und 35 ml Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat fängt man in einem 50 ml Becherglas, in dem sich 1 ml 0,2 n Natronlauge befindet, auf und dampft es dann auf 5—10 ml ein. In einem zweiten Becherglas verdünnt man als Blindversuch 1 ml 0,2 n Natronlauge mit 5—10 ml Wasser. Den Inhalt beider Bechergläser oxydiert man nach Gross u. Mitarb., verwendet aber 1—2 Tropfen 0,2 n Kaliumpermanganatlösung und 3 Tropfen 28%iger Phosphorsäure und dampft auf 2—3 ml ein. Man bringt in kleine, bei 5 ml mit einer Marke versehene Zylinder oder Reagensgläser, kühlt darin durch 2 min langes Eintauchen in Eiswasser ab, gibt 1 Tropfen 5%ige Kaliumjodidlösung zu und, nach Mischen, 10 Tropfen 0,25%ige Stärkelösung. Nach nochmaligem Durchmischen bringt man auf 5 ml, mischt und läßt mindestens 2 min in Eiswasser stehen, worauf die Messung erfolgt, Auf diese Weise lassen sich 0,10—5,00 μg Jod auf $\pm$ 0,02 μg genau bestimmen. Es sei noch bemerkt, daß sich Kartoffelstärke wegen der geringeren Opalescenz ihrer Lösung besser eignet als Arrowrootstärke. A. Eichler.

Die colorimetrische Bestimmung von p-Aminophenol in p-Methylaminophenolsulfat (Metol) wird von C. W. Ballard[1] nach zwei Methoden durchgeführt. Die erste beruht auf der Diazotierung des Amins und Kupplung mit Resorcin in Gegenwart von Natriumcarbonat, die zweite auf der Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Citratpuffer. Das letzte Verfahren ist einfacher, rascher ausführbar und genauer, erfordert jedoch photoelektrische Messung wegen der gelben Färbung und das Reagens besitzt hohen Blindwert. Die bei der Diazotierungsmethode erhaltene Rotfärbung läßt sich hingegen visuell vergleichen, wobei die Lösung im Blindversuch fast farblos ist.

1. *Diazotierungsverfahren*: 0,05 g Probe löst man in 50 ml n Salzsäure und verdünnt auf 100 ml mit Wasser. 10 ml hiervon kühlt man auf etwa 5° C ab, versetzt mit 1 ml frisch bereiteter 0,5%iger $NaNO_2$-Lösung, mischt und beläßt 10 min bei 5° C. Dann fügt man 1 ml 5%ige Aminosulfon-Lösung zu, schüttelt und gibt 10 ml stets frisch hergestellter Resorcinlösung (1 g Resorcin in 20 ml 2 n Na_2CO_3-Lösung gelöst, nach 10 min im Verhältnis 1 : 50 mit gleicher Lösung verdünnt) zu, mischt und stellt bei Raumtemperatur zur Seite. Gleichzeitig bereitet man eine Blindlösung (ohne Metol) und mißt nach genau 10 min die Differenz der Extinktionen beider Lösungen, worauf die Metolmenge der Eichkurve entnommen wird. Es wurde eine 1 cm-Zelle und Ilford-Filter Nr. 602 verwendet.

2. *p-Dimethylaminobenzaldehyd-Verfahren*: 0,05 g Probe löst man in 50 ml n Salzsäure. Zu 3 ml dieser Lösung fügt man 5 ml 95%igen Alkohol, 10 ml 5%ige Aldehydlösung (der nach Umfällung in 95%igen Alkohol gelöst wird) und 2 ml Citratpuffer (39,4 g Citronensäure in 188 ml 2 n Natronlauge gelöst und auf 250 ml mit Wasser verdünnt) zu. Man mischt und füllt zu 25 ml auf. Dann hält man die Lösung bei 20° C im Wasserbad, worauf das Volumen korrigiert wird. In gleicher Weise richtet man einen Blindversuch her. Die Extinktionsdifferenzen mißt man genau 15 min nach erfolgtem Aldehyd-Zusatz. Weitere Behandlung wie vor, Ilford-Filter Nr. 601.

Die zweite Methode gibt besser übereinstimmende Resultate als die erste und diese gab um 0,11—0,14% zu hohe Werte, unabhängig vom p-Aminophenol-Gehalt. Hervorgerufen wird diese konstante Differenz durch Spuren einer Substanz, die sich im Untersuchungsmaterial, nicht aber in der reinen Eichsubstanz befindet und die bei der Diazotierungsmethode nicht aber bei dem anderen Verfahren zu einer Färbung führt. H. Freytag.

[1] Analyst. (Lond.) **75**, 430 (1950).